Chemistry Library
DEC 1 6 1938

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

183. BAND HEFT 1 NOVEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

G. Günther und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. VI. Biologische Fettsynthese. (Eingegangen am 20. 8. 38) 1

O. Albert und *F. Birch*, Zur Beziehung zwischen Oberflächenspannung und innerer Verdampfungswärme. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 8. 38) 9

A. Sieverts, *G. Zapf* und *H. Moritz*, Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 8. 38) 19

W. A. Roth, Die spezifischen Wärmen des Wassers (H_2O) zwischen 0° und 100° C. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 38) 38

W. Jost und *L. von Müffling*, Bemerkungen zur Theorie der Explosionsvorgänge. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 8. 38) 43

Joachim Stauff, Gleichgewichte zwischen molekularverteilter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenverteilungen. 1. Teil: Hydrolyse fettsaurer Salze. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 9. 38) 55

Bücherschau.

C. Koeppel, Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen 86
W. Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren 87
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 68: Ruthenium. 8. Aufl. 88
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 27: Magnesium. Teil B. Lief. 2. 8. Aufl. 88
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 35: Caesium. Lieferung 1. 8. Aufl. 88
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 22: Kalium. Lieferung 6. 8. Aufl. . 89

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Jander und *Heinz Mesch*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 8. Mitteilung: Über Schwefeldioxyd-Solvate. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 38.)

B. Sagortschew, Über das thermische Verhalten mancher für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. II. CaC_2O_4 und SrC_2O_4. (Eingegangen am 3. 10. 38.)

Hellmut Stamm und *Margot Goehring*, Die Kinetik der Dithionsäurespaltung. I. Teil: Der Einfluß von Neutralsalzen und von Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 10. 38.)

Hellmut Stamm und *Margot Goehring*, Die Kinetik der Dithionsäurespaltung. II. Teil: Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten in D_2O und H_2O. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 38.)

Walther Kangro und *Hans W. Wilbing*, Dampfdrucke über geschmolzenen Alkalichloriden und deren binären Gemischen mit Natriumchlorid. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 10. 38.)

R. Houwink, Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung der Hochelastizität von Kautschuk. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 38.)

Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen.

VI. Biologische Fettsynthese.

Von

G. Günther und **K. F. Bonhoeffer.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 38.)

Auf deuteriumhaltigen Zucker – Agar-Böden wurde die Fettgeneration von Endomyces vernalis kultiviert und der Deuteriumgehalt des entstandenen Fettes und der Restkörper bestimmt. Er ergab sich beim Fett bei

18·2% igem Wuchswasser zu 4·2%
19·2% igem Wuchswasser zu 5·0%
47·6% igem Wuchswasser zu 14·8%.

Dies läßt darauf schließen, daß ein Geschwindigkeitsunterschied zwischen *H*-Einbau und *D*-Einbau bei der Fettbildung besteht, und zwar etwa 3 : 1 zugunsten von *H*. Das Ergebnis ist sowohl vereinbar mit den Befunden von SCHÖNHEIMER und RITTENBERG über den Deuteriumgehalt von tierischem Fett bei Ernährung mit fettfreier Kost in deuteriumhaltigem Wasser als auch mit den von FINK, HAEHN und HOERBURGER diskutierten Mechanismen der Fettbildung aus Zucker bei Endomyces vernalis.

In einer Reihe vorangehender Arbeiten wurde die Deuteriumaufnahme in die Substanzen der wachsenden Hefe untersucht[1]). Als Kohlenstoffquelle dienten verschiedene Zucker, der übrige Stoffbedarf wurde ausschließlich durch anorganische Salze und deuteriumhaltiges Wasser gedeckt. Der Deuteriumgehalt der hochpolymeren Kohlehydrate und des Eiweißes der angewachsenen Hefe wurde bestimmt. Dagegen war es schwierig, den Deuteriumgehalt des entstandenen Fettes zu ermitteln, da dessen Menge zu gering war. So gingen wir in der vorliegenden Arbeit dazu über, hierfür den Pilz Endomyces vernalis heranzuziehen, dessen Fähigkeit, große Mengen Fett zu bilden, in der letzten Zeit insbesondere in dem Institut für Gärungsgewerbe in Berlin eingehend studiert worden ist[2]). Dieses Institut

[1]) G. GÜNTHER und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 185 und vorangehende Arbeiten. [2]) H. HAEHN und W. KINTTOF, Chemie d. Zelle u. Gewebe **12** (1925) 115. H. FINK, H. HAEHN und W. HOERBURGER, Chem.-Ztg. **1937**, 689, 723, 744.

lieferte uns liebenswürdigerweise auch eine Kultur dieses Pilzes. Mit ihr wurden folgende Kulturversuche, vorerst ohne Verwendung von Deuteriumoxyd, angestellt.

1. Kulturen auf stickstoffreichen und kohlehydratarmen Böden: Eiweißgeneration. Dient lediglich der dauernden Fortpflanzung.

Es wurden Ansätze auf flüssigem und festem Nährboden angesetzt. Feste Nährböden erwiesen sich für uns aus arbeitstechnischen Gründen als geeigneter.

Kulturboden:

20 g	Wasser	
1 g	Gelatine	= 5 %
1 g	Pepton von Merck	= 5 %
0·1 g	Glucose	= 0·5 %
je 0·8 cm^3	Nährsalzlösungen[1])	

Temperatur unterhalb 20° C, keine Belüftung.

Auf diesem Boden wächst der Pilz in einer äußerlich häufchenartigen, festverfilzten Form von gelblichweißer Farbe. Mit zunehmendem Alter (8 bis 14 Tage) wird die Farbe tiefer. Jeweils nach 14 Tagen muß Überimpfung auf neuen Nährboden vorgenommen werden.

Fig. 1. Mikroskopisches Bild der Eiweißgeneration, 600fach. Mit Anilinblau gefärbt. Photographie mit Gelbfilter.

Das mikroskopische Bild (Fig. 1) zeigt reine „Fadenform". Fadendicke bis zu 2 μ, Fadenlänge bis zu 30 μ. Der einzelne Faden ist eine Reihe fadenförmiger Zellen von je 5 bis 10 μ Länge, wie die Inhaltsfärbung mit Anilinblau beweist (Zellwand ungefärbt). Mit Sudan III findet keine Färbung statt, was besagt, daß sich keine nennenswerten Fettmengen in den Zellen befinden.

2. Kulturen auf kohlehydratreichen Böden, die arm an organisch gebundenem Stickstoff sind: Fettgeneration.

Auch hier erwiesen sich, aus denselben Gründen wie bei der Eiweißgeneration, feste Nährböden als geeigneter als flüssige.

[1]) K. H. Geib und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 459.

Kulturboden:

20 g	Wasser	
0·4 g	Agar-Agar	= 2%
2 g	Glucose	= 10%
0·1 g	Pepton von Merck	= 0·5%
je 1 cm³	Nährsalzlösungen[1])	

Temperatur unterhalb 20° C. Täglich einmal Luftwechsel.

Auf diesen Boden wird etwas von der oben beschriebenen Eiweißgeneration übergeimpft. Nach einigen Tagen zerfällt das verfilzte Gewebe zu kleineren Zellen. Nunmehr werden auf den festen Boden 10 bis 15 Tropfen kalten sterilen Wassers gegeben und durch vorsichtiges Bewegen über den ganzen Boden verteilt. Dadurch verteilen

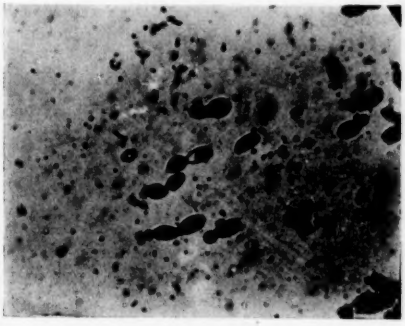


Fig. 2. Anilinblau. Gelbfilter. 600fach.

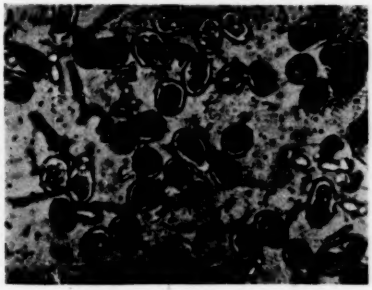


Fig. 3. Sudan III, kein Filter. 600fach. Platte nicht rotempfindlich. Fettgeneration.

sich auch Pilzzellen über den ganzen Boden. Das Wasser wird innerhalb 1 Tages in den Boden aufgenommen. Schon in wenigen Tagen überzieht sich der Boden mit einer etwa 0·5 mm hohen Pilzschicht von schwach gelblich-weißer Farbe, deren mikroskopisches Bild im wesentlichen keulchenartige Formen (Fig. 2) neben den Fäden der Eiweißgeneration zeigt. Beide Formen erweisen sich bei der Färbung mit Sudan III als fettfrei. Im weiteren Verlauf vermehren sich die Keulchen unter allmählichem Verschwinden der Fäden, und es beginnen große runde Zellen (⌀ 5 bis 10 μ) aufzutauchen. Auch diese zeigen vorerst annähernd homogenen Inhalt und noch keinen Fettgehalt. Innerhalb der nächsten 5 Tage zeigt sich dann zuerst eine Körnung des Zellinhaltes, dann die deutliche Bildung von Fetttröpfchen in

[1]) Geib und Bonhoeffer, loc. cit.

den Zellen, und schließlich Zusammenfließen der Tröpfchen zu einem großen Tropfen, der vielfach fast die ganze Zelle ausfüllt (Fig. 3). Hierbei wächst die Schicht auf 1 bis 2 mm Höhe an. Weiteres Wachstum zu erzielen, ist uns nicht gelungen. Die Wachstumszeit eines solchen Ansatzes beträgt etwa 8 bis 10 Tage.

Die Fettgewinnung aus der angewachsenen Fettgeneration.

Der Agarboden samt der Pilzmasse wird mit Eis gekühlt, damit er recht fest wird, und dann der Pilz heruntergeschabt. Die Pilzmasse wird mit Wasser gewaschen, auf einem 1 G 4-Glasfilter (von Schott u. Gen., Jena) gesammelt und im 1-mm-Vakuum getrocknet. Die trockene Pilzmasse (0·1 bis 0·3 g im einzelnen Versuch) wird mit etwa der 10fachen Menge fettfreien Quarzsandes verrieben und das Verreibegemisch 3 Stunden im Soxleth ausgeäthert.

Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, vom Waschwasser getrennt und mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers im Hochvakuum (10^{-3} mm *Hg*) bleibt Fett zurück, das bei 60° noch 1 Stunde im Hochvakuum belassen wird. Es ist dann ätherfrei, und eine weitere Gewichtsabnahme ist durch Hochvakuum nicht mehr zu erreichen. Die Menge des Fettes beträgt 10 bis 15% der Pilztrockenmasse, etwas wenig im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren, die bis zu 50% Fett gefunden haben.

Die Untersuchung des Fettes ergab folgende Zahlen:

Tabelle 1.

Ansatz Nr.	1	2	3	4	5
Schmelzpunkt	44—50	30—34	32—38	25—31	42—45
Wasserstoffgehalt	11·8%	11·6%	11·2%	11·8%	11·5%

Dies deutet darauf hin, daß das Fett pro Fettsäuremolekel etwa eine Doppelbindung (oder eine Hydroxylgruppe) enthält. Die Schmelzpunkte sind wesentlich höher als der von STOCKHAUSEN[1]) bei Endomyces-vernalis-Fett angegebene. Weitere charakteristische Zahlen haben wir nicht bestimmt, da hierüber schon genügend Material in den Arbeiten des Instituts für Gärungsgewerbe[2]) vorliegt.

Die aus einem Ansatz zur Verfügung stehende Fettmenge von 20 bis 30 mg genügt bei den Versuchen mit Verwendung von D_2O bei

[1]) FINK, HAEHN und HOERBURGER, loc. cit. [2]) FINK, HAEHN und HOERBURGER, loc. cit. HAEHN und KINTTOF, loc. cit.

weitem für zwei Verbrennungen mit nachfolgender *D*-Gehaltsbestimmung der Verbrennungswässer.

Nachdem uns die Wachstumsbedingungen des Endomyces vernalis bekannt waren, wurden kohlehydratreiche Nährböden unter Verwendung von D_2O hergestellt und auf diese Böden etwas von der Eiweißgeneration (entsprechend 1 mg Trockenmasse) übergeimpft. Es wurden Böden mit etwa 20, 50 und 80% Deuteriumgehalt hergestellt und versucht, die Fettform des Pilzes darauf zu kultivieren. Die Wachstums- und Verfettungsdauer, die bei Verwendung von reinem H_2O etwa 10 Tage betrug, betrug bei

20% Deuteriumgehalt im Boden etwa 3 Wochen
50% „ „ „ 2 bis 3 Monate
80% „ „ „ kein wesentliches Wachstum nach 3 Monaten.

Die Ansätze auf 20- und 50%igen Böden wurden, wie oben beschrieben, auf Fett (und Restkörper) aufgearbeitet. Fett und Restkörper wurden verbrannt und der Deuteriumgehalt des Verbrennungswassers bestimmt. Von jeder Substanz konnten zwei Verbrennungen gemacht werden, da stets mehr als 12 mg Substanz zur Verfügung standen. Von Ansatz 1 wurden folgende Fettkonstanten bestimmt:

Wasserstoffgehalt, auf *H* umgerechnet . . . 11·8%
Schmelzpunkt . . . . . 50° bis 55° C

also praktisch unverändert gegenüber dem nichtdeuterierten Fett.

Das Ergebnis der *D*-Gehaltsbestimmungen der Verbrennungswässer war:

Tabelle 2.

Ansatz	Verbrennung	*D*-Gehalt im Wasserstoff von				Verh. d. *D*-Gehalte		
		Wuchswasser	Trockenmasse	Fett	Rest	Fett/Ww.	Rest/Ww.	Fett/Rest
I	a	—	4·8	4·1	4·8			
	b	—	4·8	4·2	4·9			
	Mittel	18·2	4·8	4·2	4·9	0·23	0·27	0·86
II	a	—	5·6	4·9	5·6			
	b	—	5·5	5·0	5·6			
	Mittel	19·2	5·6	5·0	5·6	0·26	0·29	0·89
III	a	—	13·3	14·9	12·9			
	b	—	13·6	14·6	13·1			
	Mittel	47·6	13·5	14·8	13·0	0·31	0·27	1·14

Ein Ansatz IV, dessen Ergebnis in der Tabelle nicht mit aufgeführt worden ist, wurde folgendermaßen angesetzt: Etwa 1 g gewöhnliche Eiweißgeneration (entsprechend 0·3 bis 0·4 g Trockenmasse), die bei der Prüfung mit Sudan III keinen Fettgehalt zeigte, wurde auf einen Kohlehydratnährboden, der 42·5% *D* enthielt, gebracht, anstatt, wie oben geschildert, eine Impfung vorzunehmen. Schon nach wenigen Tagen war reichlich Fett vorhanden. Dessen *D*-Gehalt von 2·4% ist allerdings so niedrig, daß man annehmen muß, daß die wesentlichen, bei Gegenwart von D_2O einbauverursachenden Schritte schon in der Eiweißgeneration vor sich gegangen sein müssen. Dies ist verständlich, da ja auch in der Eiweißgeneration geringe Mengen Kohlehydrat zur Verfügung standen. Diese Art der Fettpilzkultivierung ist also für das Studium des Mechanismus der Fettsynthese nicht brauchbar.

Diskussion.

Über die Fettbildung in deuteriumhaltigem Medium liegen bereits Versuche von Schönheimer und Rittenberg[1]) vor; dort wurde der *D*-Gehalt des Fettes von Mäusen bestimmt, der sich allmählich einstellt, wenn deren Gewebeflüssigkeit auf einem Deuteriumgehalt von 1·4% gehalten wird. Dieser *D*-Gehalt ergab sich zu 0·2%, d. h. etwa $^1/_7$ des *D*-Gehaltes der Gewebeflüssigkeit. Man könnte vielleicht auf den ersten Blick ein höheres Verhältnis D/H(Fett) : D/H(Gewebewasser) erwarten. Nach einer rohen Betrachtung handelt es sich bei der Fettbildung darum, daß im wesentlichen aus den *CHOH*-Gruppen von Kohlehydraten CH_2-Gruppen werden. Es sind also rund die Hälfte der Wasserstoffatome im Fett solche, die sich neu in Kohlenstoffbindung befinden, also aus dem Gewebewasser stammen können, ganz abgesehen davon, daß während des komplizierten Mechanismus der Fettbildung auch die bereits an Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffatome intermediär ausgetauscht werden könnten, wie wir es etwa bei der Polysaccharidbildung aus Hexosen im Falle der Hefe gefunden haben[2]). Ein Verhältnis D/H(Fett) : D/H(Wasser) von mindestens 0·5 wäre danach durchaus plausibel.

Macht man sich vom Mechanismus der Fettbildung aus Kohlehydrat ein genaueres Bild, wie es etwa Fink, Haehn und Hoer-

[1]) R. Schönheimer und D. Rittenberg, J. biol. Chem. **114** (1936) 381.
[2]) Günther und Bonhoeffer, loc. cit.

BURGER[1]) tun, so sieht man, daß etwa 60% der Wasserstoffatome des fertigen Fettes in neue Kohlenstoffbindung getreten sind, und zwar gleichgültig, welchen der beiden dort diskutierten speziellen Mechanismen man wählt. Danach sollte das Verhältnis

$$D/H\,(\text{Fett}) : D/H\,(\text{Wasser})$$

etwa gleich 0·6 sein, wenn nicht sogar noch weitere Austauschprozesse der oben angedeuteten Art (wie z. B. durch Keto-Enol-Gleichgewichte) hinzukommen.

Diese Überlegungen würden aber nur gelten, wenn sich D und H chemisch völlig gleich verhielten. Die Tatsache, daß der SCHÖNHEIMERsche Befund ein viel kleineres Verhältnis ergibt, läßt sich dadurch erklären, daß H-Atome in Wirklichkeit schneller aus dem Wasser in die Substanz aufgenommen werden als D-Atome. Ganz analoge Verhältnisse sind früher schon einmal von REITZ und dem einen von uns[2]) diskutiert worden. Dort ist weiter ausgeführt worden, daß das Verhältnis $D/H\,(\text{Substanz}) : D/H\,(\text{Wasser})$ dann von dem D-Gehalt des Wassers in ganz bestimmter Weise abhängen muß; und zwar muß das Verhältnis mit wachsendem D-Gehalt bis zu einem Grenzwert anwachsen, den es in reinem D_2O erreicht, und der unmittelbar den Prozentsatz der aus dem Wasser stammenden Wasserstoffatome angibt.

Die in der Tabelle angeführten Werte entsprechen nun durchaus diesen Überlegungen. Zunächst ist das Verhältnis

$$D/H\,(\text{Fett}) : D/H\,(\text{Wasser})$$

tatsächlich höher als bei SCHÖNHEIMER, entsprechend der Tatsache, daß mit höher konzentriertem D_2O gearbeitet wird; zweitens wächst das Verhältnis mit wachsender Konzentration von 0·23 in 18·2%igem D_2O auf 0·31 in 47·6%igem D_2O. Aus diesem Anstieg ergibt sich nach der bei REITZ und dem einen von uns[3]) angegebenen Berechnungsweise das Geschwindigkeitsverhältnis (H-Aufnahme : D-Aufnahme) unter Zugrundelegung

der Ansätze I und III zu	4·3
der Ansätze II und III zu	2·05
Mittelwert	rund 3

[1]) H. FINK, H. HAEHN und W. HOERBURGER, Chem.-Ztg. **1937**, 689, 723, 744.
[2]) O. REITZ und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **172** (1933) 369.
[3]) O. REITZ und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **172** (1933) 369.

Bei der geringen Genauigkeit und Anzahl der Versuche hat eine solche Berechnung nur orientierenden Wert. Das Ergebnis ist aber durchaus plausibel, und es ist bemerkenswert, daß auch die SCHÖNHEIMERschen Werte bei den niedrigen D_2O-Konzentrationen sich hier relativ gut einpassen.

In 100%igem oder auch nur 80%igem Deuteriumoxyd haben wir bisher kein Wachstum des Endomyces vernalis erreichen können; es bleibt also nur die Möglichkeit der Extrapolation. Diese ist ebenfalls sehr unsicher, wie man aus folgenden Zahlen sieht: Aus Ansatz I und III ergibt sich ein D-Gehalt von 83·5%, aus II und III von 48·2% bei der Extrapolation auf reines D_2O. Nimmt man das Mittel von rund 65%, so stimmt dieser Wert aber recht gut mit dem erwarteten Mindesteinbau von 60% überein.

Weiterhin zeigen die Ansätze I, II und III, daß bei der Bildung der Substanz des entfetteten Pilzkörpers ein Geschwindigkeitsunterschied im Einbau von D und H nicht oder nur in sehr geringem Maße besteht. Während bei 20%igem Wuchswasser der D-Gehalt der entfetteten Pilzkörper größer ist als der des Fettes, ist bei 50%igem Wuchswasser das Verhältnis umgekehrt. Wenn auch für die Werte in ihrer absoluten Höhe und auch in ihrem Verhältnis zum Wuchswasser noch relativ große Fehlergrenzen eingeräumt werden müssen, so sind doch die Vergleiche zwischen den Verbrennungswässern des Fettes einerseits und dem der Restkörper aus derselben Pilzmasse andererseits relativ genau, da diese Werte nahe beieinander liegen und im direkten Vergleich gemessen wurden.

Über die Bedeutung der unterschiedlichen Befunde bei Fett und Restkörpern möchten wir angesichts des zu geringen empirischen Materials noch keine Vermutungen äußern.

Die Versuche konnten nicht fortgesetzt werden, weil der eine von uns die Arbeit aus äußeren Gründen abbrechen mußte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

Zur Beziehung zwischen Oberflächenspannung und innerer Verdampfungswärme.

Von

O. Albert und F. Eirich.

(Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 38.)

An Hand des kürzlich von O. ALBERT veröffentlichten Materials wird versucht, auf dem Weg über die molekularen Oberflächenenergien (μ_o) die Verdampfungswärmen l_i für Nonyl-, Nonylen- und Ölsäureester abzuleiten. Die das Verhältnis von l_i zu μ_o angebenden Koeffizienten (STEFANscher Faktor) werden nach den Molekulargewichten extrapoliert, wobei die Temperaturabhängigkeit der Faktoren sowie die Additivität der Verdampfungswärmen zur Stützung der Extrapolation herangezogen werden.

Die Resultate entsprechen für l_i durchaus der Erwartung. Der Gang der μ_o und der Faktoren läßt sich auf dem Boden der LANGMUIRschen Anschauung der Molekelorientierung in der Oberflächenschicht, allerdings nur allgemein, erklären.

Das in der soeben erschienenen kurzen Mitteilung von ALBERT[1]) veröffentlichte Zahlenmaterial enthält Daten von homologen Reihen, die noch besonderer Auswertung fähig sind. So scheint es lohnend, aus den Oberflächenspannungen die Verdampfungswärmen abzuleiten, die experimentell wesentlich schwerer zugänglich sind. Die innere Beziehung zwischen diesen beiden Größen besteht bekanntlich darin, daß beide Erscheinungen auf die zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen sind. Rechnerisch stellt die Thermodynamik eine Beziehung zwischen der maximalen Nutzarbeit und der inneren Energie der Kapillarschicht her, ferner gibt die STEFANsche Regel eine Relation zwischen der Oberflächenenergie und der inneren Verdampfungswärme. Zwischen dem derart beschriebenen und dem experimentellen Verhalten bestehen jedoch beträchtliche Abweichungen, für deren Deutung bisher nur Vermutungen ausgesprochen werden konnten. Diese Abweichungen sind für viele der in üblicher Weise als normal bezeichneten Flüssigkeiten nahezu gleich, für die übrigen aber individuell stark verschieden. Aus einer Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiet ergibt sich an einem großen Material ein Faktor von 2·9 an

[1]) O. ALBERT, Österr. Chem.-Ztg. **1938**, Nr. 15.

Stelle des STEFANschen Faktors von 2·0, während BAKKER[1]) zeigen konnte, daß sich für nicht assoziierende Flüssigkeiten untereinander gut übereinstimmende Werte in der Nähe von 2·65 finden, aus deren Abweichungen von 2 die endliche Dicke der Kapillarschicht hervorgehen soll. Es ist nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, an Hand der einfachen Glieder von homologen Reihen von Estern unter Verzicht auf den STEFANschen Faktor einen empirischen zu erhalten, dessen Schwankungen begrenzt sind und dessen Extrapolation für höhere Molekulargewichte keine allzu großen Fehler bringen dürfte. Diese Faktoren sollen dann zur Abschätzung der inneren Verdampfungswärmen an Hand des eingangs erwähnten Materials dienen.

Die Ableitung der Formel für die innere Verdampfungswärme auf Grund des STEFANschen Satzes ist wohlbekannt und soll hier nur kurz angeführt werden. Wendet man den zweiten Hauptsatz auf die Arbeitsleistung und die Energieänderung bei der Oberflächenvergrößerung einer Flüssigkeit an, so erhält man

$$\sigma \Delta o - \mu_o \Delta o = T \frac{d(\sigma \Delta o)}{dT}; \tag{1}$$

darin bedeuten σ die Oberflächenspannung, Δo die Oberflächenveränderung, μ_o die Oberflächenenergie und T die absolute Temperatur. Nun ist der Arbeitsaufwand, um 1 Mol Substanz aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen,

$$A = \mu_o \Delta o N_L^{1/3}; \quad \Delta o = v_m^{2/3}. \tag{2}$$

Setzt man nun für die Arbeit, die nach dem STEFANschen Satz gleich der Hälfte der inneren Verdampfungswärme (l_i) sein sollte, l_i/k, indem man den Wert für k offen läßt, und setzt man ferner direkt aus (2) in (1) ein, so erhält man die Beziehung von innerer Verdampfungswärme und Oberflächenenergie

$$\sigma \Delta o - \frac{l_i}{k \cdot N_L^{1/3}} = T \frac{d(\sigma \Delta o)}{dT},$$

oder

$$l_i = k \left(\sigma \Delta o - T \frac{d(\sigma \Delta o)}{dT} \right) \cdot N_L^{1/3}. \tag{3}$$

Der Faktor k wurde, wie gesagt, nie gleich 2·0 gefunden, sondern für nicht assoziierende Substanzen von 2·6 bis 2·9. Die tieferen Werte stammen aus der schon erwähnten Zusammenstellung von BAKKER. Das Verhältnis $\frac{l_i}{\sigma v_m^{2/3} - T\left(d(\sigma v_m^{2/3})/dT\right)}$ sollte von der Temperatur unab-

[1]) BAKKER, Z. physik. Chem. **89** (1914) 1.

hängig sein. E. T. WHITTAKER[1]), HARKINS und ROBERTS[2]) zeigten jedoch, daß dieser Quotient mit steigender Temperatur abnimmt, da der Nenner über ein großes Temperaturintervall praktisch konstant bleibt, während die Verdampfungswärme mit wachsender Temperatur stetig abnimmt. Nun erhält man eine gewisse Temperaturunabhängigkeit des Faktors dann, wenn man in der Gleichung (3) das $\Delta o (= v_m^{2/3})$ nicht mitdifferenziert. Dieser Vorteil wird aber für unsere Betrachtungen dadurch entwertet, daß es uns weniger auf Aufdeckung einer weitgehend allgemeinen Beziehung ankommt, als vielmehr auf eine möglichst verläßliche Abschätzung von l_i im speziellen vorliegenden Fall, was durch die BAKKERsche Formel, bei der Ausnahmen für nicht assoziierte Flüssigkeiten nicht vorausgesagt werden können, nicht möglich ist. Wir haben daher, wie es der zweite Hauptsatz verlangt, $d(\sigma v_m^{2/3})/dT$ gebildet, erhalten dadurch zwar die Temperaturabhängigkeit des Faktors, diese wird aber gerade zum Anhaltspunkt für den möglichen Fehler. Dies ergibt sich bei den aliphatischen Estern, wenn man nach den leider wenig zahlreichen, in der Literatur angegebenen Werten für Dichte, Oberflächenspannung und Verdampfungswärme solche Faktoren berechnet.

Man sieht aus Fig. 1, daß die Faktoren mit der Temperatur linear abnehmen[1]). Bemerkenswert sind die Neigungen und die Ordinatenabschnitte dieser Geraden. Von den Neigungen sollte man erwarten, daß sie innerhalb einer homologen Reihe annähernd konstant bleiben, da die für den Binnendruck bestimmenden Molekelgruppen ihrer Natur nach nur wenig Änderung erfahren. Zudem kompensieren sich gerade bei Estern mit wachsendem Molekulargewicht zwei Einflüsse: einmal wird die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung zwischen den polaren Carbonylgruppen immer geringer, andererseits steigt die Molekularattraktion mit der Kettenlänge. Tatsächlich ergibt sich eine annähernde Konstanz der Neigungen.

Die Ordinatenabschnitte sollten mit steigendem Molekulargewicht zunehmen, da durch den Anstieg der Siedepunkte und Schmelzpunkte für die höheren Glieder einer homologen Reihe eine bestimmte Temperatur als korrespondierende Temperatur immer niedriger wird, die Voraussetzungen des STEFANschen Satzes daher weniger erfüllt werden. Wie Fig. 1 zeigt, sind die Unterschiede bei den ersten Gliedern nicht

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) **81** (1908) 21. [2]) HARKINS und ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 653.

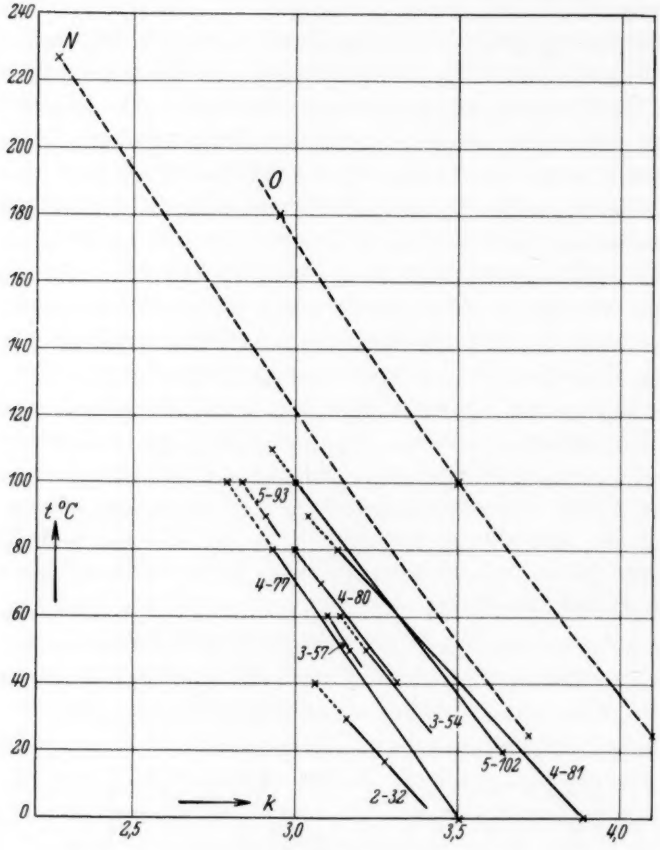


Fig. 1.

(Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN.)

Kohlenstoff-anzahl	Kp.$_{760}$	Substanz
2	32	Methylformiat
3	54	Äthylformiat
4	81	Propylformiat
3	57	Methylacetat
4	77	Äthylacetat
5	102	Propylacetat
4	80	Methylpropionat
5	93	Methyl-*i*-butyrat
11	217	(*N*) Äthylnonylat

unbeträchtlich. Das ist nicht überraschend, da gerade bei diesen die Änderung von mehr oder weniger sphäroiden Molekeln zu ausgesprochen länglichen stattfindet, wobei übrigens konstitutive Einflüsse (Lage der —*O*—*CO*-Bindung im Molekül) eine noch wesentliche Rolle spielen müssen. Leider reicht das in der Literatur niedergelegte Material über diese ersten Glieder kaum hinaus. Man erhält aber den Eindruck, daß bei den höheren Gliedern sich die Kurven nicht mehr allzuweit parallel verschieben dürften.

Für unsere Absicht der Abschätzung von Verdampfungswärmen ist es allgemen wichtig, daß aus der Fig. 1 auch die Abgrenzung des zu gewärtigenden Fehlers für Interpolationen hervorgeht. Man braucht bloß bei einer gewünschten Temperatur eine Parallele zur Abszisse zu ziehen. Zwischen den Schnittpunkten dieser mit der am niedrigsten und der am höchsten liegenden Geraden muß sich jedenfalls der fragliche Faktor für die in diesem Gebiet liegenden Homologen befinden. Da diese Differenz bei unseren Beispielen bei 25° C ungefähr 0·45, bei 100° C sogar nur 0·2 beträgt, so kann man für einen Mittelwert eine Fehlergrenze von höchstens $\pm 0{\cdot}2$ ohne weiteres angeben.

Nicht klar ist es jedoch, wie weit die Faktoren von wesentlich höhermolekularen Estern als den bisher angegebenen, also z. B. von den von Albert gemessenen, außerhalb dieses Gebietes liegen. Es ergibt sich jedoch ein, wie wir glauben, genügender Anhaltspunkt durch die von J. C. Brown[1]) gemessene Verdampfungswärme des Nonylsäureäthylesters bei 227° C. Zieht man durch diesen Punkt eine Gerade mit der größten (wegen des höheren Molekulargewichtes!) der in Fig. 1 vorkommenden Neigungen, so dürfte diese die für die Nonylsäurereihe anzunehmenden Faktoren ohne großen Fehler wiedergeben. Das gilt auf alle Fälle für die höheren Temperaturen. Auch für tiefere Temperaturen ist die Abschätzung noch nicht zu unsicher. Der Fehler kann maximal $\pm 0{\cdot}3$ betragen.

Für die Faktoren der Nonylensäurereihe ergeben sich keine unmittelbaren Anhaltspunkte. Folgende Umstände lassen aber schließen, daß sie sich von den k-Werten der gesättigten Ester nur wenig unterscheiden werden. Zunächst ergeben sich nämlich die molekularen Oberflächenenergien praktisch gleich den entsprechenden der Nonylsäureester. Ferner sind die Siedepunkte (und die seltener angegebenen Verdampfungswärmen) von gesättigten und ungesättigten Verbindungen im allgemeinen wenig verschieden. Speziell für Ester findet

[1]) J. C. Brown, J. chem. Soc. London **83** (1903) 991.

man dasselbe am Beispiel des Vinylacetats[1]), für welches Angaben über Verdampfungswärmen vorhanden sind, die mit Äthylacetat verglichen werden können. Da also sowohl Oberflächenenergien als auch die Verdampfungswärmen wenig differieren, kann man die k-Werte der Nonylsäurereihe praktisch auf die Nonylensäurereihe übertragen, wodurch die Verdampfungswärmen beider fast gleich werden.

Da der Nonylensäureäthylester bereits eine Kette von 11 Kohlenstoffatomen hat und der Faktor sich gegen die Testsubstanzen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen in nicht zu großem Ausmaß änderte, so ist es ferner wahrscheinlich, daß er auch für die Ölsäurereihe keine allzu verschiedenen Werte aufweisen dürfte. Man wird nicht sehr fehlgehen, wenn man ihn etwa um denselben Quotienten höher als den Faktor der Nonylensäurereihe ansetzt, als dieser über den Testsubstanzen lag. Außerdem sei für die Zulässigkeit dieser Annahmen angeführt, daß ein absoluter Fehler von 10 bis 20% die beabsichtigten Abschätzungen nicht allzusehr entwertet. Die erhaltenen Zahlen sollen nur eine Übersicht über die Verhältnisse bei den Verdampfungswärmen langkettiger Flüssigkeiten gestatten, die bisher nur für Paraffine bis zu C_{18} bekannt sind. Unser Versuch erscheint um so eher berechtigt, als nur innerhalb einer homologen Reihe verglichen werden soll.

Die Tabellen 1, 2 und 3 bringen nun die Ergebnisse unserer Abschätzungen. Der Kürze halber sind nur für die Nonylsäurereihe alle zur Errechnung notwendigen Daten angegeben, während wir für die übrigen auf die zitierte Arbeit von Albert verweisen.

Tabelle 1.

Substanz	T	$v_m^{2/3}$	σ	$-\frac{d(\sigma v_m^{2/3})}{dT}$	k	$\sigma(v_m^{2/3}) - T \cdot \frac{d(\sigma v_m^{2/3})}{dT}$ cal	l_i kcal
Nonylsaures Methyl	298	33·86	28·7	2·65	3·72	1762	13·22
	373	35·65	21·8	2·65	3·15	1765	11·25
	453	37·85	14·68	2·65	2·60	1758	9·23
Nonylsaures Äthyl	298	36·0	28·3	2·76	3·72	1850	13·80
	373	37·86	21·5	2·76	3·15	1844	11·74
	453	40·15	14·52	2·76	2·60	1833	9·63
Nonylsaures Propyl	298	37·81	28·3	2·89	3·72	1930	14·48
	373	39·75	21·48	2·89	3·15	1935	12·30
	453	42·16	14·51	2·89	2·60	1921	10·10

[1]) Für andere ungesättigte Ester konnten keine Angaben über Verdampfungswärmen gefunden werden. Für Vinylacetat finden sich ϱ und σ zwar angegeben,

Tabelle 2.

Substanz	T	$\sigma v_m^{2/3} - \frac{d(\sigma v_m^{2/3})}{dT} T$	l_i
		cal	kcal
Nonylensaures Methyl	298	1763	13·22
„ „	373	1768	11·25
„ „	453	1762	9·25
Nonylensaures Äthyl	298	1856	13·92
„ „	373	1867	11·88
„ „	453	1857	9·75
Nonylensaures Propyl	298	1934	14·50
„ „	373	1930	12·30
„ „	453	1915	10·05

Tabelle 3.

Substanz	T	k	l_i kcal
Ölsaures Methyl	298	4·10	20·60
„ „	373	3·50	17·65
„ „	453	2·95	14·85
Ölsaures Äthyl	298	4·10	21·15
„ „	373	3·50	18·05
„ „	453	2·95	15·22
Ölsaures Propyl	298	4·10	21·80
„ „	373	3·50	18·53
„ „	453	2·95	15·55
Ölsaures *n*-Butyl	298	4·10	22·55
„ „	373	3·50	19·27
„ „	453	2·95	16·15
Ölsaures *n*-Amyl	298	4·10	23·75
„ „	373	3·50	20·40
„ „	453	2·95	17·20

Nimmt man pro CH_2-Gruppe einen Zuwachs der inneren Verdampfungswärme je nach der Temperatur von 500 bis 700 cal an, wie er in der Literatur festgelegt ist, so ergibt sich ohne weiteres der gefundene Unterschied z. B. zwischen der Nonylen- und Ölsäurereihe. Die Additivität der Verdampfungswärmen gemeinsam mit den von EWELL und EYRING[1]) veröffentlichten Werten von Paraffinen ermöglichen es, die Richtigkeit unserer Extrapolation der STEFANschen Faktoren durch eine Analogie weiter zu prüfen. Wie Fig. 2 zeigt, er-

so daß der STEFANsche Faktor abgeleitet und mit dem von Äthylacetat verglichen werden könnte. Doch wurden diese Angaben in einer uns nicht erreichbaren Zeitschrift veröffentlicht.

[1]) EWELL und EYRING, J. chem. Physics **5** (1937) 726.

gibt sich nämlich bei den höheren Paraffinen ein ganz ähnlicher Gang der l_i wie bei unseren Estern, und zwar sowohl bei 25° C als auch bei 100° C (Werte aus LANDOLT-BÖRNSTEIN interpoliert, für Dekan extrapoliert). Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daß die von uns ermittelten l_i den wirklichen Werten gut genähert sind. Immerhin dürften diejenigen der Nonylsäure etwas zu hoch sein. Bemerkens-

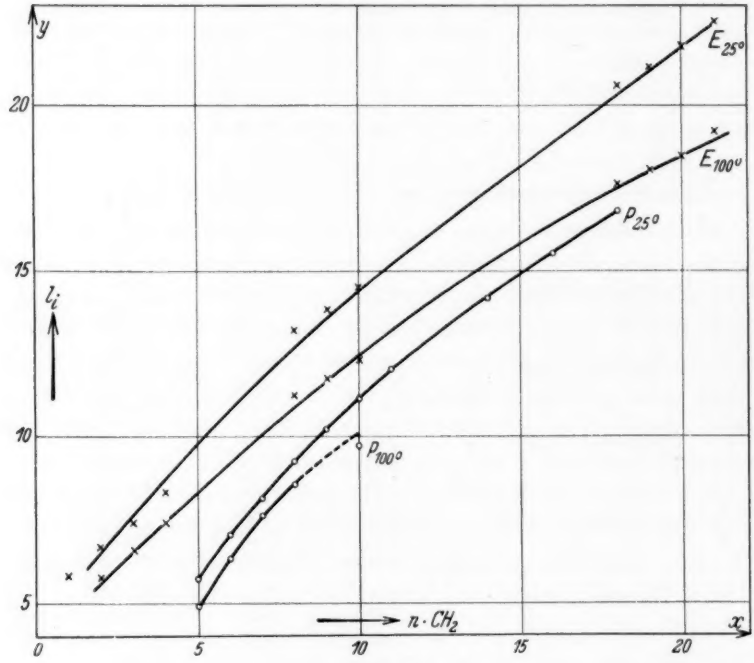


Fig. 2.

$P_{100°}$, $P_{25°}$ } Gang der Verdampfungswärmen bei 100° und 25° C für Paraffine.

$E_{100°}$, $E_{25°}$ } Gang der Verdampfungswärmen bei 100° und 25° C für Fett- und Ölsäureester.

wert ist auch, daß die Daten innerhalb jeder homologen Reihe einen entgegengesetzten Gang aufweisen wie die allgemeine Kurve. Die wahrscheinlichste Deutung dafür ist die schon bei den Testsubstanzen angeführte, daß sich die Unterschiede bezüglich der Länge der Kohlenwasserstoffkette zu beiden Seiten der —*O*—*CO*-Brücke bemerkbar machen, d. h. daß die Ester jeder Säure eine eigene homologe Reihe bilden. Es könnte dies aber auch als Folge einer von uns begangenen

Inkonsequenz angesehen werden, da wir einerseits die Faktoren nach den höheren Gliedern extrapoliert haben, dieselben aber dann innerhalb der 3 bzw. 5 Glieder unserer Ester konstant sein ließen. Es ist aber anzunehmen, daß die in Wirklichkeit bestehenden Unterschiede in den Faktoren in die Fehlergrenze der unseren fallen, vor allem aber zu klein sind, um für die vorkommenden Abweichungen als alleinige Ursache in Frage zu kommen.

Es bleiben nun noch die Umstände kurz zu streifen, die unseren heutigen Kenntnissen nach dem STEFANschen Satz seine strenge Richtigkeit nehmen: die Fiktion einer scharfen Trennung zwischen Flüssigkeit und Dampfraum, die Anisotropie der Moleküle sowie die Berücksichtigung der unter der Oberfläche liegenden weiteren Schichten.

Die uns wahrscheinlichste Ursache für die Abweichung des Faktors von 2·0 wird von LANGMUIR[1]) und HARKINS[2]) angegeben. Bei ihrer Übertragung auf die vorliegenden Verhältnisse ist zu berücksichtigen, daß die unsymmetrischen Molekel der Ester an der Oberfläche infolge des asymmetrischen Feldes eine andere Gruppierung haben müssen als im Innern der Flüssigkeit. Da die freie Oberflächenenergie einem Minimum zustrebt, ist nämlich zu erwarten, daß sich die Molekeln der Ester an der Oberfläche so lagern, daß die Kohlenwasserstoffgruppen nach außen, die Carbonylgruppen nach innen zu liegen kommen. Die Voraussetzung für die Temperaturabhängigkeit des STEFANschen Faktors wird dadurch gegeben, daß die Orientierung mit steigender Temperatur, sowohl durch die zunehmende BROWNsche Bewegung des Gesamtmoleküls als auch wegen der Verkürzung desselben durch die innermolekulare Bewegung abnehmen muß.

Die Orientierung erniedrigt also die Oberflächenspannung dadurch, daß sie Gruppen mit geringerer Molekularattraktion in der Oberflächenschicht anreichert. Diese Orientierung darf aber andererseits, wie schon DUPRÈS[3]) und EINSTEIN[4]) hervorgehoben haben, andere Eigenschaften nicht beeinflussen, was nach der angeführten Anschauung auch nicht der Fall sein muß. Da demnach die Verdampfungswärme unbeeinflußt bleibt, die Oberflächenspannung aber zu klein gemessen wird, muß der Quotient über 2·0 ansteigen. Es ist bemerkenswert, daß diese Theorie auf die von VAN DER WAALS eingeführte endliche

[1]) LANGMUIR, Chem. Eng. Min. Rev. **15** (1916) 469. J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1848. [2]) HARKINS, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 354, 541. [3]) DUPRÈS, Ann. Chim. Physique (4) **11** (1867) 200. [4]) EINSTEIN, Ann. Physik (4) **4** (1901) 513.

Dicke der kapillaren Oberflächenschicht[1]) aus dem Grund keine Rücksicht nimmt, weil sie die molekulare Wirkungssphäre kleiner als gewisse Abmessungen der Molekel sein läßt, was besonders in Anbetracht der langgestreckten Gestalt der Ester verständlich ist. Die Reichweite der Molekularkräfte muß ja weiterhin ungefähr von der Größenordnung der Dicke der Molekeln angenommen werden.

Die Vernachlässigung der endlichen Dicke der Kapillarschicht kann schon deshalb nicht als alleinige Ursache für die Abweichung von der STEFANschen Regel angenommen werden, weil sich dann ein entgegengesetzter Gang der Faktoren mit der Temperatur und dem Molekulargewicht ergeben müßte. Als Korrektur muß sie aber bei allen Überlegungen eine Rolle spielen, auch deswegen, weil bei der Herstellung einer neuen Oberfläche auch die darunter liegende Schicht neu erzeugt werden muß.

Fassen wir den Inhalt dieser Betrachtungen zusammen, so ergibt sich, daß sich die freie Energie an der Steigerung der molekularen Oberflächenenergie mit dem Molekulargewicht ebenso wie die innere Energie beteiligt. Der Gang der STEFANschen Faktoren mit dem Molekulargewicht wie mit der Temperatur zeigt, daß die Oberflächenenergien langsamer mit der Kettenlänge zunehmen als die Verdampfungswärmen. Diese Umstände weisen gemeinsam darauf hin, daß wachsende Molekülanisotropie Ausbildungsformen der Oberflächen erleichtert, deren gesamte Energien relativ kleiner werden, und finden im Rahmen der LANGMUIRschen Anschauungen eine naheliegende Erklärung. Diese wird allerdings zur Deutung der weiteren Einzelheiten, wie der relativ großen EÖTVÖSSchen Faktoren, des geringen Einflusses einer Doppelbindung usw., weiterer Verfeinerungen bedürfen.

Die Verfasser sind Herrn Professor A. KAILAN für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

[1]) Diese kann nach den neueren Untersuchungen über den Polarisationszustand von reflektiertem Licht nur eine Molekülschicht dick sein.

Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen.

Von

A. Sieverts, G. Zapf und **H. Moritz.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 38.)

Die Arbeit behandelt auf Grund neuer und alter Versuche:
1. die Löslichkeit von H_2 in Fe zwischen 500° und 1650° C,
2. die Löslichkeit von D_2 in Fe zwischen 500° und 1450° C,
3. die Löslichkeit von N_2 in Fe zwischen 750° (900°) und 1560° C.

Im Rahmen einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über das Lösungsvermögen binärer Eisenlegierungen für Wasserstoff waren wir genötigt, die Löslichkeiten von H_2 in reinem Eisen bei hohen Temperaturen genauer zu bestimmen, als es bisher geschehen war. Denn während wir über das System $Fe-H_2$ im Temperaturbereich 400° bis 1200° C recht gut unterrichtet sind, liegen für das Gebiet oberhalb 1200° C nur wenige und nicht einmal übereinstimmende Messungen vor. Im Laufe unserer Versuche haben wir, um den Anschluß an die älteren Arbeiten zu gewinnen, wiederholt die H_2-Löslichkeiten auch unterhalb 1200° neu bestimmt.

Messungen über das Absorptionsvermögen des Eisens für Deuterium ergänzen die Wasserstoffversuche.

Endlich werden frühere Beobachtungen über die Löslichkeit von Stickstoff in festem und flüssigem Eisen bestätigt und ergänzt.

Das System $Fe-H_2$.

Ältere Messungen.

Die wichtigsten experimentellen Bedingungen der bisher ausgeführten Absorptionsversuche sind in Tabelle 1, die Ergebnisse in Fig. 1 zusammengestellt. Die Löslichkeiten sind hier und weiterhin überall in Kubikzentimetern (NTP) Gas auf 100 g Fe für einen Gasdruck von 760 mm Hg angegeben[1]). Während Tabelle 1 erkennen läßt, daß die Proben reinen Eisens nach Art, Menge und

[1]) Für andere Drucke läßt sich die Löslichkeit leicht berechnen, da die gelösten Mengen der Quadratwurzel aus dem Druck proportional sind. Das ist besonders nachgewiesen für 620° und 775° (α-Fe), 930° (γ-Fe), 1550° (flüssiges Fe).

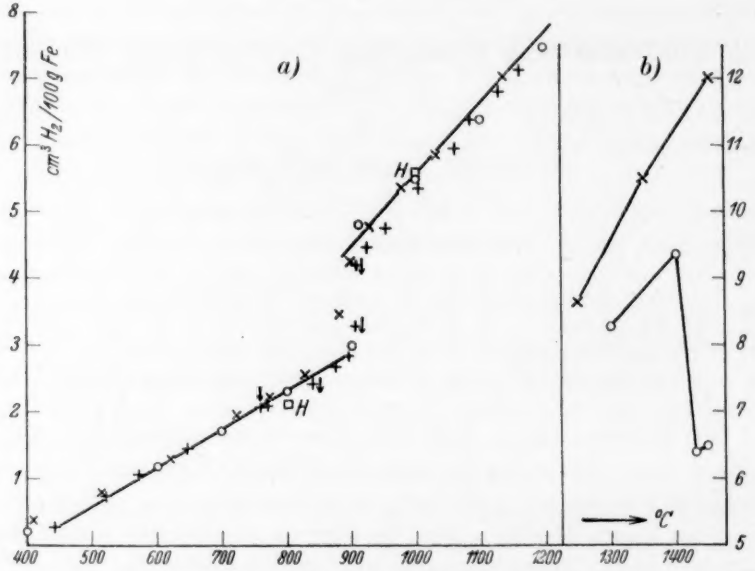


Fig. 1. $Fe - H_2$. Ältere Messungen.
××× Jurisch, Krumbhaar. ○○○ Herm. Schenck.
+++ E. Martin. □ *H* H. Hagen.

Tabelle 1. (Ältere Messungen.)

Beobachter	Eisenprobe			Material d. Absorptionskolbens	H_2-Druck	Höchste Versuchstemperatur	Untersuchtes Gas	Vergleichsgas
	Art	Form	Menge g					
Jurisch[1])	weiches *Fe* 0·04 % *C*	Draht 0·5 mm Durchm.	99·5	Quarzglas	Luftdruck	1140° C	H_2 N_2	*Ar*
Krumbhaar[1])	Elektrolyt-*Fe*-Blech 3 mm	Regulus	47·0 (47·9)	Porzellan Meißen P 57	Luftdruck	1650° C	H_2 (N_2)	N_2 > 1200° extrapol.
Martin[2])	Elektrolyt-*Fe* (99·98 %)	Blech 0·3 mm	84·1	Quarzglas H_2 innen u. außen	konstant 760 mm *Hg*	1160° C	H_2 N_2	*Ar* (98·7 %)
Luckemeyer-Hasse[3])	1. Elektrolyt- 2. Armco- 3. Carbonyl-eisen	mit 3000 bis 6000 kg/cm² gepreßte Späne	je 50·4	Quarzglas H_2 innen u. außen (>1200° C: Porzellan)	Luftdruck	1200° C (1470°)	H_2	Eichung ohne Metall mit H_2
Hagen[4])	Eisen „Kahlbaum"	Pulver	38·5	Quarzglas	Luftdruck	nur 800° u. 1000° C	H_2	*Ar*

Form sehr verschieden waren, zeigt Fig. 1a, daß alle Löslichkeitswerte bis 1200° C aufwärts annähernd auf die gleiche Kurve fallen. Dagegen sind die in Fig. 1b im selben Maßstab gezeichneten Werte von W. KRUMBHAAR und von HERMANN SCHENCK aus dem Bereich 1250° bis 1450° C völlig voneinander verschieden.

Neue Messungen.

Über die hauptsächlichen Versuchsbedingungen der neu ausgeführten Meßreihen gibt Tabelle 2 Auskunft. Die mit *Z* bezeich-

Tabelle 2. (Neue Messungen.) Vergleichsgas überall reines Argon[1]).

Bezeichnung der Versuchsreihe	Eisenprobe			Absorptionskolben aus	H_2-Druck	Höchste Versuchstemperatur	Untersuchte Gase
	Art	Form	Menge g				
Z_{50}	Armco	Drehspäne	50	Al_2O_3	Luftdruck	1500° C 1540° C	H_2 N_2
Z_{90}	Armco	Drehspäne	90	Al_2O_3	Luftdruck	1450° C 1560° C	H_2D_2 N_2
M_{80}	Armco	Drehspäne	80	Al_2O_3	Luftdruck	1550° C 1560° C	H_2 N_2
M_{60}	Armco	Drehspäne	60	Al_2O_3	konstant 760 mm *Hg*	1200° C 1450° C	H_2 D_2
M_{40}	Armco (aus M_{60})	Drehspäne	40	Al_2O_3	konstant 760 mm *Hg*	1300° C	H_2
$M_{Carb.}$	Carbonyl-*Fe*	kurze Drahtstücke von 5 mm Durchm.	60 100	Pythagorasmasse Al_2O_3	konstant 760 mm *Hg*	1200° C 1450° C	H_2D_2 H_2
$M_{El.}$	Elektrolyt-*Fe*-Blech 2 bis 2·5 mm stark	Blechschnitzel	67·2	Pythagorasmasse	konstant 760 mm *Hg*	1440° C	H_2

[1]) Bei Z_{50} wurde der leere Kolben mit H_2 geeicht.

Anmerkungen zu Tabelle 1, S. 20.

[1]) A. SIEVERTS (mit W. KRUMBHAAR und E. JURISCH), Z. physik. Chem. (A) **77** (1911) 598; vgl. auch A. SIEVERTS, Z. Metallkde **21** (1929) 37. [2]) E. MARTIN, Arch. Eisenhüttenw. **3** (1929) 407. [3]) L. LUCKEMEYER-HASSE und H. SCHENCK, Arch. Eisenhüttenw. **6** (1933) 209. [4]) A. SIEVERTS und H. HAGEN, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 314.

neten Versuchsreihen sind von G. Zapf[1]), die M-Reihen von H. Moritz[2]) ausgeführt.

Experimentelles.

Die benutzte Versuchsanordnung ist früher beschrieben worden[3]). Die Absorptionskolben bestanden entweder aus Pythagorasmasse (Haldenwanger) oder aus Aluminiumoxyd (Degussa). Die Porzellankolben lassen sich mit Vorsicht bis 1450° C aufwärts benutzen, wenn der Innendruck dem Außendruck annähernd gleich gehalten wird. Auch müssen die Kolben im Heizrohr durch ein passendes Stück aus Aluminiumoxydmasse gestützt werden, damit sie sich nicht durchbiegen. Die Diffusion ist gering und kann leicht berücksichtigt werden. Schwierigkeiten durch Zersetzung der Porzellanmasse haben wir nicht gehabt[4]).

Weniger gleichmäßig verhalten sich die Kolben aus Aluminiumoxyd. Eine Unregelmäßigkeit, die uns längere Zeit zu schaffen machte, sei hier kurz an Hand der Fig. 2a erläutert. Die Figur zeigt zwei Kurven, deren eine die Versuchsreihen Z_{50} und Z_{90} zusammenfaßt, die andere aber die Ergebnisse von M_{60} und M_{80} darstellt. Obschon die beiden Beobachter bemüht waren, die gleichen Bedingungen innezuhalten, liegen auf der M-Kurve die Grenzen der α-γ-Umwandlung um etwa 20° tiefer, die meisten Absorptionswerte aber durchschnittlich 1 cm³/100 g *Fe* höher als in der Z-Reihe[5]). Da die α-γ-Umwandlungstemperaturen in beiden Versuchsreihen sicher die gleichen waren, so kann der scheinbare Unterschied ihrer Lage nur bedingt sein durch eine ungewollte, nachträglich nicht mehr faßbare Veränderung der Wärmeverteilung im Heizrohr: an der Lötstelle des Thermoelementes, am Absorptionskolben, an der Eisenprobe. Schaltet man diese Abweichung dadurch aus, daß man die M-Kurve parallel zur Temperaturachse um etwa $+20°$ verschiebt, so bleibt immer noch ein Abstand der Absorptionswerte von 0·8 cm³ bestehen. Für diesen Unterschied, der zwei- bis dreimal größer ist als die wahr-

[1]) G. Zapf, Die Systeme $Mo-N_2$ und $Fe-Cr-H_2$. Dissertation Jena 1935. [2]) H. Moritz, Die Löslichkeit von H_2 in *Fe W*-Legierungen, *Fe Cr*-Legierungen und in reinem Mangan. Dissertation Jena 1937. [3]) A. Sieverts und G. Zapf, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359 und Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 161. A. Sieverts und H. Moritz, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 249. [4]) Vgl. dagegen E. Martin (loc. cit.) und Hermann Schenck (loc. cit.). [5]) Ähnliche Unterschiede wurden von denselben Beobachtern an zwei *Fe*–*Cr*-Legierungen gefunden.

scheinlichen Meßfehler, bietet das erst kürzlich von uns beobachtete Verhalten eines Aluminiumoxydkolbens eine mögliche Erklärung.

Der für das Carbonyleisen benutzte Kolben faßte zwischen 1000° und 1450° C etwas mehr Wasserstoff als Argon; die Hauptmenge des Wasserstoffes wurde von dem evakuierten Kolben augenblicklich aufgenommen, sodann innerhalb weniger Minuten noch etwa

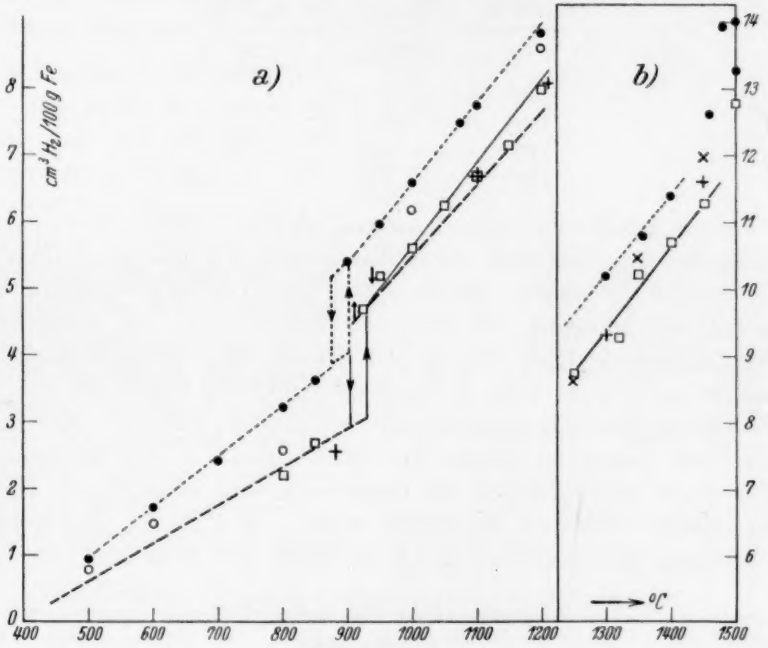


Fig. 2. $Fe - H_2$.

---- Alte Mittelwerte. +++ Z_{90}. ●●●● M_{80} und M_{60}.
□□□ Z_{50}. ××× KRUMBHAAR. ○○○ M_{40}.

0·3 cm³, vielleicht durch Eindringen des H_2 in die Gefäßwände oder durch eine chemische Reaktion[1]). Wird diese zusätzliche H_2-Aufnahme nicht in Abzug gebracht, so werden die berechneten Absorptionswerte (wie in den Versuchsreihen M_{60} und M_{80}) zu hoch. An demselben Aluminiumoxydkolben wurde die Wasserstoffdiffusion gemessen, die, wie Tabelle 3 zeigt, auch bei 1450° C noch gering war. Viel größer waren die regelmäßigen Gasverluste, wenn der

[1]) Argon zeigte diese Erscheinung in viel geringerem Maße ($< 0{\cdot}1$ cm³).

Kolben mit Eisen gefüllt war. Der dann verschwindende Wasserstoff wurde vermutlich neben der Diffusion durch einen chemischen Vorgang verbraucht. Anzeichen für eine allmähliche Reaktion der Innenwand mit dem Metall haben wir beim Armcoeisen (M_{60}) gefunden: beim Zerschlagen fand sich das Innere des Kolbens hell rotviolett gefärbt, an die Manganperle erinnernd[1]).

Tabelle 3. Diffusion (cm³ H_2/5 Min.).

°C	Ohne *Fe*	Mit *Fe*
1000	—	—
1200	0·01	1·0
1300	0·02	1·2
1450	0·25	1·4

Jeder Kolben verhält sich anders, deshalb muß für jedes Absorptionsgefäß die „Diffusion" unter den jeweiligen Versuchsbedingungen neu bestimmt werden: Gasabsorption und Diffusion verlaufen zunächst nebeneinander, die erste mit abnehmender, die zweite mit gleichbleibender Geschwindigkeit. Sobald das Absorptionsgleichgewicht erreicht ist, wird die Geschwindigkeit der Gasabgabe aus der Meßbürette konstant gleich der Diffusionsgeschwindigkeit. Man mißt diese und berechnet daraus die durch Diffusion und Nebenreaktionen seit dem Einlassen des Gases verlorenen Gasmengen. (Über ein anderes Verfahren, Störungen infolge von Diffusion und Nebenreaktionen auszuschalten, vgl. A. Sieverts und H. Hagen, loc. cit.)

Die einzelnen Versuchsreihen.

Armcoeisen.

Das uns von der Heraeus-Vakuumschmelze zur Verfügung gestellte Armcoeisen hatte nach Angabe der Firma folgende Zusammensetzung:

0·03% *C* 0·003% *Si* 0·02% *Mn*
0·005% *P* 0·02% *S*.

Über die *Z*- und *M*-Kurven der Fig. 2a ist im vorigen Abschnitt das erforderliche gesagt worden. Die aus der M_{60}-Reihe stammende stark gesinterte Probe von Armcoeisenspänen wurde nochmals zerspant und 40 g davon im Pythagoraskolben untersucht. Die so erhaltenen Werte (M_{40}) sind in Fig. 2a aufgenommen, sie liegen

[1]) Bei einem wiederholt für *FeCr*-Legierungen benutzten Al_2O_3-Kolben waren die Innenwände teils tiefrot (Rubin?), teils schwarz gefärbt.

viel näher an der Z-Kurve als die M-Werte (und fallen fast genau auf die Kurve des Elektrolyteisens der Fig. 4). Offenbar wirkt sich die Ausschaltung des Aluminiumoxydkolbens günstig aus. Oberhalb 1200° C (Fig. 2b) steigen die Löslichkeitswerte ziemlich regelmäßig an, den alten Zahlen von KRUMBHAAR entsprechend. Eine Unstetigkeit beim A_4-Punkt ist nicht zu erkennen.

Flüssiges Armcoeisen.

Die Reihe M_{80} wurde bis über den Schmelzpunkt des Armcoeisens fortgesetzt. Der Verlauf der Messungen ist aus Tabelle 4 zu ersehen, in der auch die Einstelldauer seit Einnahme des Wasserstoffes in den Absorptionskolben angegeben ist. Wo in der Tabelle mehrere Messungen zwischen zwei Doppelstrichen stehen, sind sie im „durchgehenden Versuch", d. h. mit einer und derselben Gasfüllung ausgeführt.

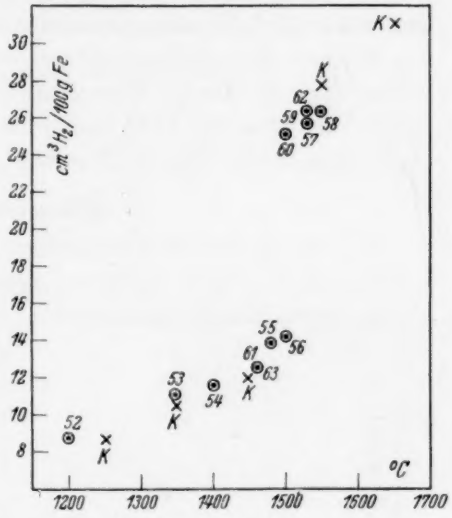


Fig. 3. $Fe—H_2$.
⊙⊙⊙ Nr. 52 bis 63 aus M_{80}.
×K KRUMBHAAR.

Tabelle 4. 80 g Armcoeisen, H_2-Druck: 749 mm Hg.

Nr.	53	54	55	56	57	58	59	60
°C	1350	1400	1480	1500	1530	1550	1530	1500
cm³ H_2/100 g Fe	10·9	11·6	13·9	14·1	25·7	26·3	25·9	25·1
Einstellung. Min.	15	15	15	18	34	44	55	68

Nr.	61	62	63[1])
°C	1460	1530	1460
cm³ H_2/100 g Fe	12·5	26·4	13·7[2])
Einstellung. Min.	121	10	88

Die Werte sind in Fig. 3 mit den früher zwischen 1250° und 1650° von KRUMBHAAR gemessenen Löslichkeiten zusammengestellt.

[1]) Nach dem letzten Versuch war das Schutzrohr mit dem Thermoelement nach unten verbogen, so daß vermutlich von Versuch 57 an die Lötstelle des Thermoelements etwas tiefer lag als sonst. [2]) Durch Abpumpen des H_2 bei 1460° wurden 12·6 cm³ absorbiert gefunden.

Carbonyleisen.

Von dieser Eisenprobe, die wir der I. G. verdanken, wurden 60 g im Pythagoraskolben bis 1200° und 100 g im Aluminiumoxydkolben bis 1450° C untersucht. Die Werte der letzten Versuchsreihe sind in Fig. 4 mit A bezeichnet. Auch die später für das Deuterium ausgeführten Vergleichsversuche sind in die Fig. 4 aufgenommen. Im Bereich der A_3-Umwandlung wurden nur wenige Versuche gemacht (Fig. 5), die als Temperaturgrenzen 880° und 900° erkennen lassen. Da zwischen 1300° und 1450° nicht gemessen wurde, tritt die A_4-Umwandlung nicht in Erscheinung.

Elektrolyteisen.

Die Werte für Elektrolyteisen sind in Tabelle 5 und in Fig. 4 wiedergegeben. Alle Beobachtungen am Elektrolyteisen wurden mit einem Pythagoraskolben ausgeführt. Die in das Gebiet der A_3-Um-

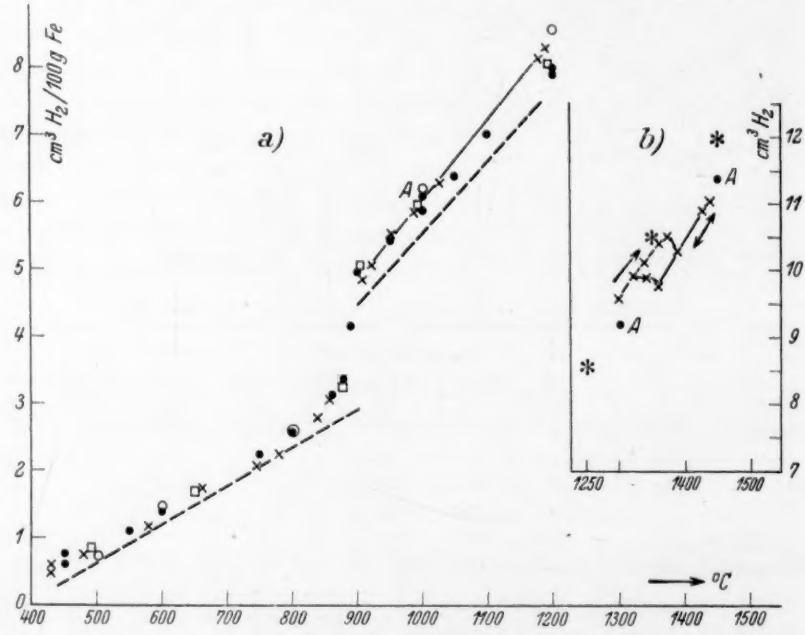


Fig. 4. $Fe—H_2$.

---- Alte Mittelwerte. *** Krumbhaar.
●●●● Carbonyleisen (A: im Al_2O_3-Kolben).
□□□ Carbonyleisen (Vergleichsversuche für D_2).
○○○ M_{40}. ××× Elektrolyteisen.

wandlung fallenden Zahlen sind in die Tabelle 5 nicht aufgenommen. Sie sind in Fig. 5 dargestellt, die Werte 1 bis 6 und 1′ bis 4′ wurden in je einem durchgehenden Versuch gewonnen. Das Kurvenbild soll an einem Beispiel anschaulich machen, welche Werte im Umwandlungsgebiet gemessen wurden, wobei Einzelmessungen und durchgehende Versuche keine wesentlichen Unterschiede zeigten. (Das Armcoeisen

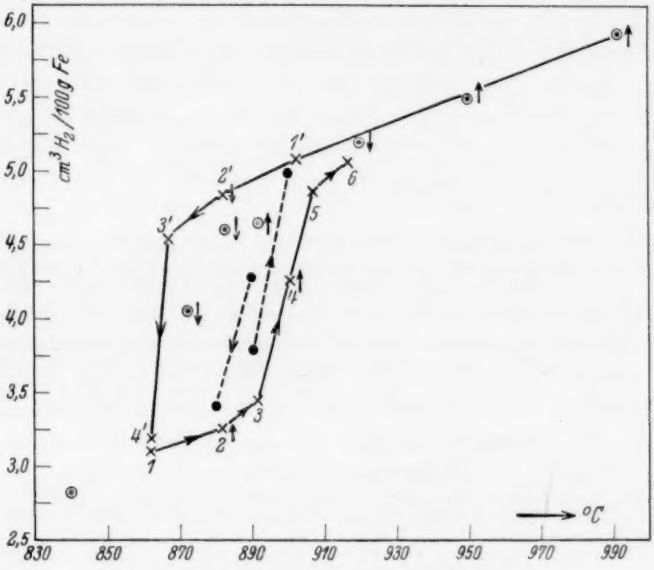


Fig. 5. $Fe—H_2$.

Elektrolyteisen. Durchgehende Versuche.
Elektrolyteisen. Einzelmessungen.
Carbonyleisen.

gab eine ganz ähnliche Kurve, die Werte für Carbonyleisen fallen in die Schleife der Fig. 5.) Für eine genaue Aussage über die Breite und Form der Hysterese reichte die benutzte Versuchsanordnung nicht aus. Dafür wäre erforderlich, die innerhalb der Eisenprobe überall völlig gleiche Versuchstemperatur auf weniger als 1° genau zu messen und konstant zu halten. Von besonderem Interesse ist das Temperaturgebiet oberhalb 1200° C, das in einem durchgehenden Versuch bis 1440° C aufwärts und wieder abwärts bis 1200° C durchgemessen wurde. Der zeitliche Verlauf der Messungen kann aus der letzten Zeile der Tabelle 5a abgelesen werden. Zur Gewinnung der Eichkurve

wurde unter genau gleichen Bedingungen ein Versuch mit Argon angestellt. Die Fig. 4b zeigt deutlich in Form einer Hystereseschleife Unstetigkeit des Lösungsvermögens nahe 1400°. Beim Überschreiten des A_4-Punktes sinkt die Löslichkeit um einen kleinen Betrag und steigt dann bis zum Schmelzpunkt wieder an. Der Sprung bei A_4 ist so gering, daß er nur in raschem „durchgehenden Versuch" zu fassen war, der kleine Unterschiede der Löslichkeit in engen Temperaturgebieten viel sicherer zu erkennen erlaubt als Einzelmessungen. Eine etwas geringere Genauigkeit der Temperaturmessung muß dabei in Kauf genommen werden. Die wahre Umwandlungstemperatur liegt wahrscheinlich etwas höher als in Fig. 4b und für die Hysterese gilt in verstärktem Maße, was vorher (S. 27) über die A_3-Hysterese gesagt worden ist.

Tabelle 5. (67·2 g Elektrolyteisen.) cm³ H_2/100 g *Fe*.

° C	1030	1180	1030	920	840	780	580	480	430
cm³ H_2/100 g *Fe* .	6·32	8·15	6·28	5·19	2·82	2·23	1·18	0·73	0·57

° C	430	580	745	840	950	862	992	1192	660
cm³ H_2/100 g *Fe* .	0·45	1·10	2·05	2·82	5·49	3·14	5·94 (2×)	8·32	1·75

Tabelle 5a (durchgehender Versuch).
(Fortsetzung von Tabelle 5.)

° C	1192	1300	1320	1340	1360	1375	1390	1430
cm³ H_2/100 g *Fe* .	8·32	9·6	9·91	10·13	10·40	10·50	10·30	10·92
Min.	0	10	11	12	14	15	16	19

° C	1440	1410	1390	1360	1340	1300	1200
cm³ H_2/100 g *Fe* .	11·05	10·60	10·27	9·73	9·89	9·28	7·6
Min.	20	22	23	25	26	28	34

Auswertung der Ergebnisse.

Die „Probenform".

In einer Abhandlung über das System *Fe*—*Mn*—H_2 haben W. Baukloh und R. Müller kürzlich mitgeteilt[1]), daß das Lösungsvermögen von Eisen zwischen 400° und 1000° von der Probenform abhängig sei. Der Einfluß wäre sogar recht beträchtlich[2]), wie folgende Zahlen erkennen lassen:

[1]) W. Baukloh und R. Müller, Arch. Eisenhüttenw. **11** (1938) 509.
[2]) Aus welchem Grunde die Messungen von Baukloh und Müller so weit unter sich und von anderen abweichen, ist nicht ersichtlich; ihr Untersuchungs-

Tabelle 6. Löslichkeit von H_2 in Fe, cm^3 H_2/100 g Fe.

Beobachter	Probenform	450° C	800° C	1000° C
E. Martin	Elektrolyteisenblech 0·3 mm	0·3	2·3	5·3
W. Baukloh und R. Müller	Elektrolyteisenblock	0·5	2·8	6·2
	Elektrolyteisenspäne	0·7	3·8	7·5
	Ferrum reductum	0·9	3·3	8·7

Zum Schluß ihrer Arbeit verallgemeinern die Verfasser ihre Ergebnisse noch über das System $Fe-H_2$ hinaus: „Die für die Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen gefundenen Werte hängen verhältnismäßig stark von der Probenform ab, was auf die Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche der Proben zurückzuführen ist." Das steht völlig im Widerspruch zu dem, was über die Auflösung und Adsorption von Gasen durch Metalle bei höheren Temperaturen bekannt ist, es widerspricht insbesondere den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Diese bestätigt vielmehr, was ältere Messungen schon erkennen ließen, daß das Lösungsvermögen des Eisens für Wasserstoff praktisch unabhängig ist von der Probenform und zugleich unabhängig von den in reinen Eisensorten in geringer Menge vorhandenen Fremdstoffen[1]). Im folgenden werden wir diese Erfahrung benutzen, indem wir die Kurven der Fig. 1, 2 und 4 in gleicher Weise auswerten. Nur die M-Kurve der Fig. 2 wird außer Betracht bleiben.

Löslichkeitskurven des α-, γ- und δ-Eisens.

Da die Mittelwertkurve der älteren Versuche in den Fig. 1, 2 und 4 enthalten ist, so ist es leicht, alle Messungen miteinander zu ver-

verfahren schließt sich eng an das von E. Martin (loc. cit.) an. Hätte die Probenform einen erheblichen Einfluß, so wäre es bis zu einem gewissen Grade sinnlos, Löslichkeiten von Gasen in Metallen zu bestimmen. — Um das Lösungsvermögen von Spänen der $Fe-Mn$-Legierungen mit dem des Eisens isotherm zu vergleichen, wählen die Verfasser die für Elektrolyteisenspäne gefundenen Löslichkeiten und erhalten so zwischen 0 und 0·2% Mn eine Abnahme der Löslichkeit um durchschnittlich 38·5%. Hätten sie, wie in einer späteren Arbeit über $Fe-W-H_2$-Legierungen (W. Baukloh und K. Gehlen, Arch. Eisenhüttenw. **12** (1938) 39) die Martinschen Werte verwendet, so würde auf allen Isothermen ihrer Fig. 4 der Steilabfall zwischen 0 und 0·2% Mn wegfallen, und es ergäbe sich (wie es wahrscheinlich ist), daß ein Zusatz von 0·2% Mn das Lösungsvermögen des reinen Eisens nicht merklich beeinflußt.

[1]) Von älteren Arbeiten vgl. besonders A. Sieverts und H. Hagen (loc. cit.) und L. Luckemeyer-Hasse und H. Schenck (loc. cit.).

gleichen. Die Löslichkeiten in α- und γ-Eisen steigen in jeder Versuchsreihe annähernd geradlinig mit der Temperatur[1]). Doch fallen die Linien verschiedener Meßreihen nicht völlig zusammen, vielmehr liegen die neueren Messungen etwas höher als die älteren. Beim α-Eisen überschreiten die Abweichungen kaum 0·2 cm³, bei γ-Eisen wachsen sie mit steigender Temperatur und erreichen ungefähr 0·6 cm³ bei 1200°. Wahrscheinlich ist die geringe Verschiedenheit der Ergebnisse eine Folge schwer vermeidlicher Abweichungen in den Versuchsbedingungen.

In Tabelle 7 sind die Änderungen der Löslichkeit mit der Temperatur für verschiedene Eisenproben gegeben; in den ersten beiden Zahlenreihen stehen die für die Rechnung benutzten Temperatur- und Löslichkeitsbereiche (ΔT und ΔL), in der letzten Reihe die daraus ermittelten Löslichkeitsänderungen für eine Temperaturerhöhung von 100° C.

Tabelle 7. Temperaturkoeffizienten.

	Alte Mittelwerte	Carbonyl-*Fe*	Elektrolyt-*Fe*
	α-Eisen.		
ΔT (° C)	500—900	550—800	480—780
ΔL (cm³ H_2/100 g *Fe*)	0·6—2·9	1·10—2·55	0·73—2·23
$100\,\Delta L : \Delta T$	0·58	0·58	0·50
	γ-Eisen.		
ΔT (° C)	925—1200	900—1300	950—1300
ΔL (cm³ H_2/100 g *Fe*)	4·65—7·50	4·85—9·15	5·49—9·60
$100\,\Delta L : \Delta T$	1·04	1·08	1·17

Die Temperaturkoeffizienten sind also für verschiedene Eisenproben[2]) annähernd gleich und betragen im Mittel:

$$\left.\begin{array}{l} 0{\cdot}55 \text{ cm}^3\ H_2/100\text{ g } \alpha\text{-Eisen} \\ 1{\cdot}10 \text{ cm}^3\ H_2/100\text{ g } \gamma\text{-Eisen} \end{array}\right\} \text{ für } 100° \text{ Temperaturzunahme.}$$

Beim δ-Eisen stehen nur wenige Zahlen zur Verfügung. Die Messungen am Armco- und Carbonyleisen lassen vermuten, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit für δ-Eisen größer ist als für α- und γ-Eisen. Das wird gestützt durch die Messungen am Elektrolyteisen:

[1]) Die Absorptionswerte unterhalb 500° sind ungenau, und es ist nicht sicher, ob sie auf die Gerade fallen. [2]) Die Werte der Z-Reihe in Fig. 2 streuen etwas mehr, für die γ-Form ergibt sich $100\,\Delta L : \Delta T \approx 1{\cdot}3$ cm³.

$$\left.\begin{array}{ll} \Delta T & 1390^\circ \text{ bis } 1440^\circ \text{ C} \\ \Delta L & 10{\cdot}3 \text{ bis } 11{\cdot}1 \text{ cm}^3 \end{array}\right\} \quad 100\ \Delta L : \Delta T = 1{\cdot}6 \text{ cm}^3.$$

Über die Form der δ-Eisenkurve läßt sich nichts aussagen.

Die A_3-Umwandlung.

Genaueres über den Temperaturbereich der A_3-Umwandlung ist in den alten Versuchen nicht angegeben. Aus der graphischen Darstellung in der Abhandlung von LUCKEMEYER und SCHENCK (loc. cit., Fig. 2) geht hervor, daß die Verfasser zwischen 900° und 920° C eine Hystereseschleife beobachtet haben. In den gleichen Temperaturgrenzen lag die Hysterese in der *Z*-Reihe des Armcoeisens; in der *M*-Reihe, beim Carbonyl- und beim Elektrolyteisen wurde sie etwa 20° tiefer beobachtet. Nimmt man an, daß die Mitte der Hysterese bei 900° C liegt, so wären die Kurven für Elektrolyteisen und Carbonyleisen um $+10^\circ$ parallel zur Temperaturachse zu verschieben. Wir werden von dieser Korrektur, die beim α-Eisen die Löslichkeitswerte um 0·1 cm³, beim γ-Eisen um 0·2 cm³ vermindert, nur bei der dieses Kapitel abschließenden Tabelle 10 Gebrauch machen.

Daß die genaue Form und Lage der Hysteresekurve bisher nur unzulänglich bestimmt ist, wurde bei Besprechung der Fig. 5 dargelegt[1]). — Bei A_3 wurde der Löslichkeitssprung ($L_\gamma - L_\alpha$) durch Extrapolation der Absorptionszahlen des α- und γ-Eisens auf 900° C ermittelt.

Tabelle 8. Löslichkeitssprung bei A_3[2]).

	Ältere Mittelwerte	Armco (Z)	Carbonyl-*Fe*	Elektrolyt-*Fe*
$L_\gamma - L_\alpha$.	4·50—2·90	4·50—3·0	5·0—3·2	5·0—3·2
cm³ H_2/100 g *Fe*	1·6	1·5	1·8	1·8

Das Lösungsvermögen des Eisens wächst beim Übergang des raumzentrierten α-Eisens in das flächenzentrierte γ-Eisen im Mittel um 55%.

Die A_4-Umwandlung.

Ein Löslichkeitssprung wurde von uns zunächst an binären Eisenlegierungen beobachtet, sodann am Armcoeisen in der Ver-

[1]) Das raschere Ansteigen der Absorptionswerte schon von 860° C ab (Fig. 4) ist vielleicht durch eine schon beginnende α-γ-Umwandlung verursacht. [2]) Nach SCHENCKS Versuchen ist der Löslichkeitsprung etwa 1·7 cm³, nach MARTINS Messungen etwa 1·5 cm³.

suchsreihe M_{60} mit Deuterium. Die genaueren Messungen am Elektrolyteisen (vgl. S. 28) ergaben eine Löslichkeitsabnahme bei A_4 um

$$0{\cdot}4 \text{ cm}^3 \; H_2/100 \text{ g } Fe.$$

Bei den älteren Untersuchungen am Armcoeisen war uns der kleine Löslichkeitssprung entgangen, weil wir damals fast nur mit Einzelmessungen arbeiteten. Gegen die Angabe von Luckemeyer und Schenck (loc. cit.), daß beim A_4-Punkt die Löslichkeit des Wasserstoffes um volle 3 cm³/100 g *Fe* abnehme, sprechen alle unsere Versuche. Dagegen haben wir einen noch größeren Abfall der Gaslöslichkeit bei A_4 im System $Fe-N_2$ nachweisen können[1]).

Flüssiges Eisen.

Der Löslichkeitssprung beim Schmelzpunkt des Eisens beträgt nach den Messungen von Moritz 11 cm³, aus den älteren Zahlen von Krumbhaar erhält man durch eine etwas gewagte Extrapolation 13 cm³. Bei 1550° C liegt der neue Wert etwa 2 cm³ niedriger als der alte. Welchen Messungen der Vorzug zu geben ist, bleibt offen.

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist auch beim flüssigen Eisen positiv und kann aus den vorhandenen Zahlen geschätzt werden.

Tabelle 9.

	Armco (M_{80})	Elektrolyteisen (Krumbhaar)
ΔT (° C)	1500—1550	1550—1650
ΔL	25·1—26·3	27·8—31·0
$100\,\Delta L : \Delta T$	2·4	3·2

Man darf schließen, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit des H_2 in flüssigem *Fe* rascher zunimmt als in den drei festen Modifikationen des Metalls.

Die Gesamtkurve.

In der folgenden Tabelle wird der Inhalt der vorigen Abschnitte noch einmal kurz zusammengefaßt.

Tabelle 10. cm³ H_2/100 g *Fe*.

° C	500	700	A_3 (900) α	A_3 (900) γ	1100	1200	1250	1350
Alte Mittelwerte . .	0·7	1·7	2·9	4·5	6·6	7·7	8·6	10·5
Neue Werte	0·6	1·8	3·0	4·7	7·0	8·2	8·8	10·1

[1]) A. Sieverts und G. Zapf, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 314. Vgl. auch den letzten Abschnitt dieser Arbeit.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

°C	A_4 (1400)		1450	Fp (1520)		1550	1650
	γ	δ		δ	flüssig		
Alte Mittelwerte . .	—	—	12·0	(13)	(26)	28	31
Neue Werte	10·5	10·1	11·0	14	25	26	—

Die zweite Zeile enthält bis 1200° die älteren Mittelwerte, für höhere Temperaturen die Messungen von KRUMBHAAR. Die dritte Zeile gibt die neueren Messungen wieder[1]), bis 1450° unter besonderer Berücksichtigung der Elektrolyteisenwerte aus Tabelle 5 und Fig. 4. Die letzten drei Zahlen stammen aus Tabelle 4 (Fig. 3).

Das System *Fe—D*$_2$.

Vergleichende Versuche mit H_2 und D_2 wurden mit Armcoeisen und mit Carbonyleisen durchgeführt.

Tabelle 11a. 90 g Armcoeisen.
Versuchsreihe *Z* 90 (eingeklammerte Werte aus *Z* 50).

°C	800	960	1200	1380	1450
H_2	2·3	(5·2)	8·0	(10·5)	(12·1?)
D_2	1·9	4·7	7·4	9·7	11·3
Differenz . . .	0·4	0·5	0·6	0·8	0·8

Tabelle 11b. 60 g Armcoeisen. $p = 760$ mm *Hg*.
Versuchsreihe M_{60} (eingeklammerte Werte aus M_{80}).

°C	600	700	800	950	1000	1200	1350	1450[2])
H_2	1·8	2·4	(3·2)	5·9	6·6	9·0	(10·8)	(12·6)
D_2	1·5	2·2	2·9	5·5	6·1	8·5	10·0	11·7
Differenz . . .	0·3	0·2	0·3	0·4	0·5	0·5	0·8	0·9

Tabelle 11c. 60 g Carbonyleisen. Versuchsreihe $M_{\text{Carb.}}$. $p = 760$ mm *Hg*.

°C	492 ↓	650 ↓	872 ↑	877 ↓	902 ↑	992 ↓	1192 ↑
H_2	0·83	1·72	3·50	3·68	5·11	5·95	8·11
D_2	0·73	1·55	3·30	3·35	4·63	5·45	7·50
Differenz . . .	0·10	0·17	0·20	0·33	0·48	0·50	0·61

Die Messungen mit Carbonyleisen waren die genauesten. Hier wurde bei jeder Versuchstemperatur unmittelbar hintereinander unter genau gleichen Bedingungen mit H_2 und D_2 gemessen.

[1]) Mit der auf S. 31 erwähnten geringen Temperaturkorrektur. [2]) Zwischen 1350° und 1450° C wurde mit D_2 die Unstetigkeit bei A_4 beobachtet (vgl. S. 31 f).

Die Löslichkeit von D_2 ist überall die geringere. Alle drei Tabellen zeigen, daß die Differenzen der Löslichkeiten von H_2 und D_2 mit steigender Temperatur zunehmen. Nach Tabelle 11c ist die Löslichkeit von D_2 zwischen 500° und 1200° C rund 10% kleiner. Die Beziehungen zwischen $Ni-H_2$ und $Ni-D_2$ sind, wie W. Danz[1]) festgestellt hat, den hier geschilderten ähnlich, während das System $Pd-H_2$[2]) sich abweichend verhält[3]). — Zu Tabelle 11b sei noch bemerkt, daß den zu hohen H_2-Werten der M-Reihe (vgl. S. 22) D_2-Werte entsprechen, die ebenfalls zu hoch sind; die Löslichkeitsunterschiede erscheinen daher richtig.

Das System $Fe-N_2$.

Über das Verhalten des Eisens gegen Stickstoff oberhalb 1200° C hat zuerst G. Zapf (Dissertation) messende Versuche angestellt. Einige seiner Zahlen finden sich in einer kurzen Mitteilung über Eisen und Stickstoff[4]). Tabelle 12 und Fig. 6 geben die mit 50 g Armcoeisen[5]) im Aluminiumoxydkolben ausgeführten Messungen vollständig wieder. Einige weitere mit 90 g Armcoeisen erhaltene Ergebnisse[6]) sind in die Fig. 6 aufgenommen.

Die Löslichkeiten sind als Kubikzentimeter N_2(NTP)/100 g Fe angegeben und beziehen sich auf die in der Tabelle genannten N_2-Drucke. Die Umrechnung auf 760 mm unterblieb wegen der geringeren Meßgenauigkeit[7]).

Tabelle 12. $Fe-N_2$ (50 g Armcoeisen), cm³ N_2/100 g Fe.

$p_{N_2} = 754$ mm Hg					
° C	1200	1300	1400	1450	1390
cm³ N_2/100 g Fe . .	19·2	18·2	13·9	9·3	17·2

[1]) W. Danz, Die Löslichkeit von D_2 in festem Pd und Ni (Dissertation, Jena 1937). Der Teil über $Ni-D_2$ soll in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden. [2]) A. Sieverts und G. Zapf, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359. Behandelt $Pd-D_2$ zwischen 300° und 1200° C. [3]) Der Einfluß des Druckes p auf die Löslichkeit von D_2 in Fe wurde nicht geprüft. Da die Löslichkeit von D_2 in Ni (bei höherer Temperatur auch in Pd) proportional mit $\sqrt{p}$ wächst, so gilt das gleiche sicher auch für Fe. [4]) A. Sieverts und G. Zapf, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 314. [5]) Kolben und Eisenprobe waren vorher für H_2-Versuche in der Z_{50}-Reihe benutzt worden (vgl. Tabelle 2). [6]) Probe und Kolben aus der Z_{90}-Reihe (Tabelle 2). [7]) Für γ-Fe gilt, daß die Löslichkeit des N_2 der Quadratwurzel aus dem Stickstoffdruck proportional ist (vgl. A. Sieverts, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 299; besonders S. 311 f.).

Tabelle 12 (Fortsetzung).

$p_{N_2} = 757—760$ mm Hg

°C	1300	1390	1400	1420	1460	1390	1070	920	840	805
cm³ N_2/100 g Fe .	16·8	16·6	10·6	8·1	8·5	16·6	19·0	9·3	4·6	1·1

$p_{N_2} = 744$ mm Hg

°C	1310	1380	1440	1500	1540	1460
cm³ N_2/100 g Fe .	17·4	17·1	8·8	9·7	24·6	10·5 [1])

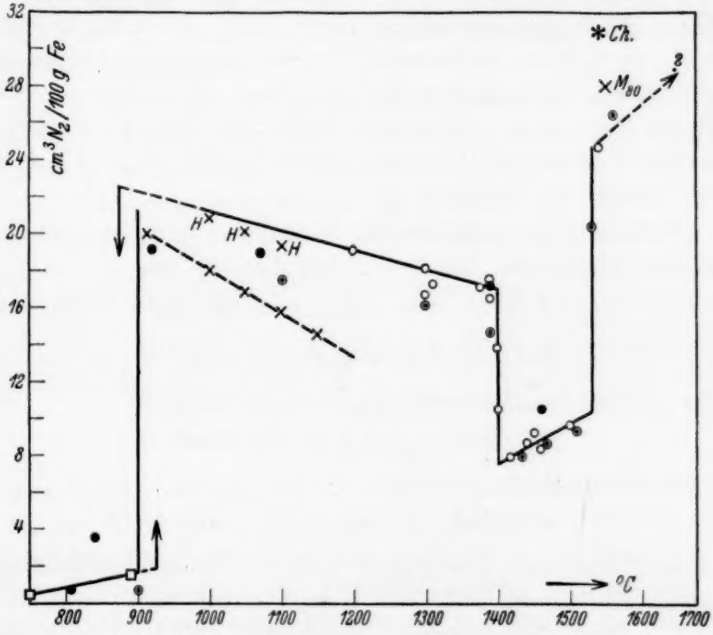


Fig. 6. $Fe—N_2$.

○ Z_{50} bei steigender Temperatur. ×--×--× Alte Kurve für γ-Fe.
● Z_{50} bei fallender Temperatur. ×H Hagen.
⊙ Z_{90} bei steigender Temperatur. *Ch Chipman.

Die Absorptionskurve.

Die Kurve der Löslichkeit von N_2 in Fe zerfällt wie die H_2-Kurve in vier Teile.

α-Eisen. Die Zahlen für α-Fe sind einer früheren Arbeit[2]) entnommen. Da genaue Werte nicht bekannt sind, läßt sich nur sagen, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit positiv ist.

[1]) Vorher war das Fe zusammengeschmolzen, das Gleichgewicht durch Gasabgabe war sicher noch nicht erreicht. [2]) A. Sieverts, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 299.

γ-Eisen. Die ersten beiden Werte der Tabelle 12 sind besonders gut gesichert: bei 1200° C wurde nach 2 Stunden, bei 1300° C nach 1 Stunde Einstelldauer abgelesen. Die Gerade durch die entsprechenden beiden Punkte der Fig. 6 trifft die für 1390° gefundenen Werte, sehr nahe liegen ihr die von Hagen bei 1000° bis 1100° C ermittelten Punkte[1]), die höchsten, die bisher in diesem Temperaturgebiet beobachtet wurden. Es erscheint berechtigt, die durch die höchsten Löslichkeitspunkte gezogene Linie als Löslichkeitskurve von N_2 in γ-Eisen aufzufassen[2]). Der Temperaturkoeffizient ist negativ, die Löslichkeit sinkt um etwa 1 cm³, wenn die Temperatur um 100° steigt. Über den Verlauf der Kurve zwischen 900° und 1000° C geben die Versuche keinen Aufschluß, in Fig. 6 ist sie einfach geradlinig verlängert.

δ-Eisen. Die Löslichkeit des Stickstoffes in δ-Eisen nimmt mit steigender Temperatur um rund 2 cm³ für 100° zu.

Flüssiges Eisen. Der schon veröffentlichte Wert der Tabelle 12 ist:

$$24{\cdot}6 \text{ cm}^3\ N_2/100 \text{ g } Fe \text{ für } 1540°\text{ C}.$$

In der zweiten Versuchsreihe (Z_{90}) wurden gemessen:

$$26{\cdot}7 \text{ cm}^3\ N_2/100 \text{ g } Fe \text{ für } 1560°\text{ C}.$$

Einen weiteren Wert:

$$27{\cdot}9 \text{ cm}^3\ N_2/100\ Fe \text{ für } 1560°\text{ C}$$

hat Moritz bestimmt, indem er die vorher in Wasserstoff geschmolzen gewesene Eisenprobe M_{80}[3]) im Vakuum auf 1550° erhitzte und sodann N_2 einfüllte. Abgelesen wurde nach 307 Minuten und noch einmal nach einem Zeitraum von weiteren 56 Minuten, währenddessen das Gas nur durch „Diffusion" verschwand (vgl. S. 24).

Die beiden neuen bei 1560° C gemessenen Werte liegen 2 und 3 cm³ höher als der alte, aber noch 4 (3) cm³ unter dem von Chipman und Murphy[4]) auf andere Weise ermittelten Wert von 31 cm³. Leider war die Meßgenauigkeit nicht groß genug, um den Temperatur-

[1]) A. Sieverts, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 299. [2]) Die Versuche zwischen 900° und 1200° C sind nicht gut reproduzierbar. Die früher (vgl. die vorige Anmerkung) gezeichnete Löslichkeitskurve war aus der Mehrzahl der damals vorliegenden Beobachtungen ermittelt worden. Sie ist in Fig. 6 aufgenommen und liegt erheblich tiefer als die neue Kurve. [3]) Vgl. die Tabellen 2 und 4. [4]) J. Chipman und D. W. Murphy, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 591 (1935).

koeffizienten der N_2-Löslichkeit für flüssiges Eisen zu bestimmen. Einige Beobachtungen lassen vermuten, daß er positives Vorzeichen hat.

Umwandlungen und Schmelzen.

A_3-Umwandlung. Die Einstellung nahe dem A_3-Punkt ist stark verzögert: bei steigender Temperatur beginnt die reichliche Stickstoffabsorption erst bei 930°, beim Abkühlen die Gasabgabe unterhalb 900° C. Diese Anzeichen einer Hysterese sind in Fig. 6 durch Pfeile angedeutet.

Bei der A_4-Umwandlung und im δ-Eisen stellen sich die Gleichgewichte rasch ein, die Werte streuen nur wenig. Wenn eine Hysterese vorhanden ist, so hat sie jedenfalls eine nur geringe Temperaturbreite.

Die Löslichkeitssprünge der Stickstoffkurve sind in Tabelle 13 mit denen der Wasserstoffkurve zusammengestellt.

Tabelle 13. (Löslichkeitssprünge.)

		N_2	H_2
A_3	$\alpha \rightarrow \gamma$	+ 20	+ 1·7 cm³
A_4	$\gamma \rightarrow \delta$	− 9	− 0·4 cm³
Fp	$\delta \rightarrow$ flüssig	+ 14	+ 11 cm³

Qualitativ zeigen die Löslichkeitsdiagramme $Fe-N_2$ und $Fe-H_2$ viel Ähnlichkeit: Zunahme der Löslichkeit bei der $\alpha \rightarrow \gamma$-Umwandlung und beim Schmelzen, Abnahme bei der $\gamma \rightarrow \delta$-Umwandlung. Eine auffallende Abweichung zeigt sich in den Vorzeichen der Temperaturkoeffizienten beim γ-Eisen; für H_2 ist er (wie gewöhnlich) positiv, bei N_2 dagegen negativ, ein Fall, der bei echten Metallgaslösungen ohne Hydridphase bisher nur selten beobachtet worden ist[1]).

[1]) Negative Koeffizienten kommen vor beim $Pd-H_2$ (vgl. z. B. Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359) und beim $\alpha Mn-H_2$ (A. Sieverts und H. Moritz, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 249).

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.
17. August 1938.

Die spezifischen Wärmen des Wassers (H_2O) zwischen 0° und 100° C.

Von

W. A. Roth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 38.)

Unter Benutzung der Umrechnungen von FIOCK[1]) und JESSEL werden nach kritischer Wertung und Ausgleichung die wahrscheinlichsten Werte für die spezifische Wärme des leichten Wassers zwischen 0° und 100° angegeben, die sich bis 40° genau durch die Formel

$$c = 1{\cdot}0066 - 0{\cdot}0005696 \cdot t + 0{\cdot}000008742 \cdot t^2$$

darstellen lassen ($c_0 = c_{100}$; Minimum [0·9974] bei etwa 35°).

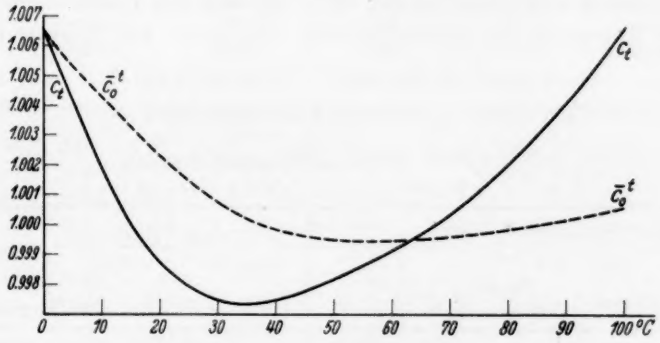
Zu einem bestimmten Zweck benötigte ich die wahrscheinlichsten Werte für die wahren spezifischen Wärmen des leichten Wassers (luftfrei und unter Sättigungsdruck) zwischen 0° und 100° C.

Die Literatur über diese Grundgrößen ist umfangreich, die Meßmethoden sind verschieden. In den letzten Jahrzehnten beheizt man eine bekannte Menge Wasser elektrisch und mißt die Temperaturerhöhung meist ebenfalls elektrisch mit Platinwiderstandsthermometern; man verwendet Calorimeter mit Rührung oder Strömungscalorimeter; im Bureau of Standards in Washington hat man die vollständigste Versuchsreihe (von 0° bis zum kritischen Punkt) durchgeführt, indem man durch Kombination von drei Versuchsserien nicht nur den Wärmeinhalt, sondern auch die Verdampfungswärme mit vorbildlicher Präzision maß. Diesen Werten muß das höchste Gewicht beigelegt werden. Anschließend an den Bericht von OSBORNE, STIMSON und FIOCK im Journal of Research des Bureau of Standards hat der letztgenannte eine sehr sorgfältige, kritische Zusammenstellung der Werte für den Wärmeinhalt des Wassers, von 0° ausgehend, gegeben, die hier stark benutzt worden ist. Während die

[1]) Literatur siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. und 3. Ergänzungsband.

meisten älteren Werte nur noch historisches Interesse besitzen, bestehen die Messungen von DIETERICI, die mit dem Eiscalorimeter ausgeführt worden sind, die Probe glänzend (sie wurden von FIOCK etwas umgerechnet).

Eine moderne Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Werte für die wahre spezifische Wärme des Wassers fand ich nicht, außer in der ein wenig einseitigen Arbeit von JESSEL, der nur die mit dem Strömungscalorimeter ausgeführten Messungen von CALLENDAR-BARNES und seine eigenen, mit jenen fast identischen gelten läßt. Die internationale Rahmentabelle gibt wie FIOCK nur den Wärmeinhalt Q_0^t in cal, aber nicht in den üblichen $cal_{15°}$, sondern in einer



——— Wahre spezifische Wärme
– – – – Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und t° C } des leichten Wassers.

um 0·66 Promille höheren. In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist von JAEGER und v. STEINWEHR nur zwischen 5° und 50° C gemessen worden.

Um die wahrscheinlichsten Werte zu erhalten, ging ich in zwei Etappen vor: Zwischen 0° und 50° C schwanken die Angaben wenig und sind zahlreich. Also mittelte ich $\bar{c}$, die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0° und 50° C nach Gewicht und leitete daraus eine Formel für c ab. Später ergab sich, daß eine Formel zwischen 0° und 40° C noch günstiger war.

Oberhalb von 50° C sind die Angaben spärlicher und widerspruchsvoller. JESSEL glaubt, daß bei fast allen Messungen nicht ganz luftfreies Wasser benutzt worden ist, das beim Erhitzen Bläschen bildet, in denen innere Verdampfung eintritt, die die spezifischen

Wärmen nach oben hin fälscht. Bei den Messungen des Bureau of Standards, die JESSEL nicht berücksichtigt, fällt der Fehler nach Angabe der Verfasser fort, ebenso bei DIETERICIS nach einem ganz anderen Prinzip gefundenen Werten. Auch in diesem Bereich wurden die Daten (Q_0^t oder c) kritisch gemittelt, c berechnet und mit der ersten Serie graphisch in dem Gebiet von 40° bis 45° C ein wenig ausgeglichen; die Korrektur betrug im Höchstfall 0·0003, fiel also in die Versuchsfehler.

So erhielt ich folgende wahrscheinlichste Werte, für die bis 40° C eine dreigliedrige Formel aufgestellt werden konnte, die die Zahlen bis auf die vierte Dezimale fast genau wiedergibt; die daraus folgenden Wärmeinhalte sind sogar bis fast 60° C mit den von FIOCK berechneten Werten innerhalb der Versuchsfehler identisch. Die Formel lautet:

$$c = 1{\cdot}0066 - 0{\cdot}0005696 \cdot t + 0{\cdot}000008742 \cdot t^2; \qquad (1)$$

$$\bar{c} = 1{\cdot}0066 - 0{\cdot}0002848 \cdot t + 0{\cdot}000002914 \cdot t^2; \qquad (1')$$

1 $cal_{15°}$ wurde gleich 4·1833 intern. Joule gesetzt.

$t°$	Wahrscheinlichster Wert von c aus der Kurve	Wahrscheinlichster Wert von c aus der Formel (1) bzw. (2)	P.T.R.	CALLENDAR-BARNES	ROWLAND-DAY	GRIFFITHS
				nach JESSELS Berechnungen		
0	1·0066	1·0066	(1·005)	—	—	—
5	1·0041	1·0040	1·0030	1·0050	—	—
10	1·0018	1·0018	1·0013	1·0020	1·0020	—
15	1	1	1	1	1	1
20	0·9987	0·9987	0·9990	0·9987	0·9988	0·9988
25	0·9979	0·9978	0·9983	0·9978	0·9981	0·9979
30	0·9975	0·9974	0·9979	0·9975	0·9974	—
35	0·9974	0·9974	0·9979	0·9972	0·9974	—
40	0·9975	0·9978	0·9981	0·9973	—	—
45	0·9978	0·9977	0·9987	0·9975	—	—
50	0·9982	0·9981	0·9996	0·9979	—	—
55	0·9987	0·9985	—	0·9985	—	—
60	0·9992	0·9990	—	0·9992	—	—
65	0·9997	0·9997	—	0·9996	—	—
70	1·0004	1·0004	—	1·0005	—	—
75	1·0011	1·0012	—	1·0012	—	—
80	1·0020	1·0021	—	1·0019	—	—
85	1·0030	1·0031	—	1·0027	—	—
90	1·0041	1·0042	—	1·0034	—	—
95	1·0054	1·0054	—	1·0042	—	—
100	1·0067	1·0067	—	—	—	—

Zwischen 40° und 100° C gibt die Formel:

$$c = 0{\cdot}9989 - 0{\cdot}000111 \cdot t + 0{\cdot}000001889 \cdot t^2 \qquad (2)$$

die wahrscheinlichsten Werte fast ohne Abweichung wieder.

Die eigenen Messungen von JESSEL mit luftfreiem Wasser gehen mit der Kurve für die wahrscheinlichsten Werte meist gut zusammen.

$t°$	c nach JESSEL	Aus der Kurve	$t°$	c nach JESSEL	Aus der Kurve
16·8	1·0004 (!)	0·9995	43·9	0·9975	0·9977
22·1	0·9985	0·9983	50·2	0·9984	0·9982
32·9	0·9976	0·9974	52·5	0·9983	0·9984
38·6	0·9974	0·9974	59·5	0·9983	0·9991
43·7	0·9972	0·9977	69·8	1·0001	1·0003

$t°$	$\bar{c}$ nach der Kurve	$\bar{c}$ nach der Formel (1′)	Q_0' nach der Kurve cal_{15}	Intern. Rahmentabelle cal_{15}	Q_0' nach der Kurve Joules	Bur. of Stand.	BARNES	DIETERICI	P.T.R.
					nach Berechnung von FIOCK				
5	1·0053	$1{\cdot}0052_5$	$5{\cdot}02_5$	—	21·03	—	—	—	—
10	1·0042	$1{\cdot}0040_5$	10·04	10·05 ± 0·01	42·01	42·04	42·04	—	42·07
15	1·0033	1·0030	15·05	—	62·96	62·94	—	63·10	—
20	1·0023	$1{\cdot}0020_5$	$20{\cdot}04_5$	20·04 ± 0·02	83·86	83·83	83·91	83·82	83·92
25	1·0015	1·0013	25·04	—	104·74	104·72	—	104·6	—
30	1·0008	1·0007	$30{\cdot}02_5$	30·02 ± 0·02	125·60	125·59	125·66	125·6	125·68
35	1·0002	1·0002	$35{\cdot}00_5$	—	146·44	146·48	—	146·2	—
40	0·9999	0·9999	$39{\cdot}99_5$	40·01 ± 0·02	167·32	167·34	167·36	—	167·42
46	0·9996	0·9997	45·98	—	192·35	192·41	—	192·2	—
50	0·9995	$0{\cdot}9996_5$	$49{\cdot}97_5$	49·98 ± 0·03	209·06	209·11	209·11	—	209·21
56	0·9995	0·9998	55·97	—	234·15	234·19	—	234·2	—
60	0·9995	(1·0000)	59·97	59·98 ± 0·03	250·99	250·90	250·85	—	—
65	0·9995	—	64·97	—	271·78	271·84	—	271·6	—
70	0·9996	—	69·97	69·98 ± 0·03	292·71	292·75	292·64	—	—
78	0·9998	—	$77{\cdot}98_5$	—	326·23	326·29	—	326·4	—
80	0·9998	—	$79{\cdot}98_5$	80·00 ± 0·04	334·60	334·66	334·51	—	—
88	1·0001	—	88·01	—	368·17	368·27	—	368·2	—
90	1·0002	—	90·02	90·04 ± 0·05	376·57	376·65	376·39	—	REYNOLDS-MOORBY
100	1·0006	—	100·06	100·11 ± 0·05	418·58	418·73	418·30	(418·73)	418·33

1 $cal_{15°}$ setzt JESSEL = 4·1842 abs. Joule. Mehr Bedeutung haben die Berechnungen von FIOCK (Q'_0 in Joules); da die Zahlenreihen bei der Aufstellung der wahrscheinlichsten Werte stark benutzt sind, ist auch hier die Übereinstimmung mit der Formel (1′) für c sehr gut.

Für einen größeren Bereich als etwa 0° bis 40° oder 40° bis 100° C müßte man Formeln mit mehr Gliedern aufstellen, die unhandlich wären. Ich habe mich darum auf die Angabe der nach meiner Meinung wahrscheinlichsten Werte beschränkt.

In der Figur findet man ausgezogen die Kurve für die wahren, gestrichelt für die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0° und t° C.

Braunschweig, Technische Hochschule, Institut für physikalische und Elektrochemie. 15. 9. 1938.

Bemerkungen zur Theorie der Explosionsvorgänge.

Von

W. Jost und L. v. Müffling.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 38.)

Es wird die formale Behandlung von Explosionsvorgängen besprochen, wobei besonders hervorgehoben wird, daß das Unendlichsetzen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Kettenexplosionen zwar eine bequeme mathematische Formulierung ist, daß aber die Forderung nach einem Unendlichwerden des formalen Geschwindigkeitsausdruckes als notwendige Explosionsbedingung zu Widersprüchen führen kann. Ferner wird darauf hingewiesen, daß der formale Ausdruck für die Geschwindigkeit von Reaktionen mit Kettenverzweigung nach SEMENOFF in komplizierteren Fällen nicht zu gelten braucht. Praktisch ergibt sich insbesondere: die aus den formalen Ansätzen von SEMENOFF folgende Forderung, daß bei Explosion durch Kettenverzweigung kettenabbrechende und kettenverzweigende Reaktionen von gleicher Ordnung in bezug auf die aktiven Teilchen sein müssen, ist nicht zwingend; sie darf daher nicht in allen Fällen als leitendes Prinzip bei der Auswahl von Teilreaktionen aus einer „Liste" denkbarer Reaktionen verwandt werden. An einem speziellen Schema für die Knallgasverbrennung wird gezeigt, daß man gelegentlich sogar noch einen Geschwindigkeitsausdruck erhalten kann, der bei endlichen Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten formal unendlich wird, auch wenn die kettenabbrechende Reaktion von höherer Ordnung ist als die kettenverzweigende.

Bei der Behandlung explosiv verlaufender Kettenreaktionen, wie z. B. der Knallgasvereinigung, stößt man auf prinzipielle Fragen, die eine allgemeinere Erörterung wünschenswert erscheinen lassen. Dabei ist es nicht überflüssig, zunächst den Begriff „Explosion" klarzustellen. Da die gewaltsamen Wirkungen einer explosiv verlaufenden Reaktion nur Sekundärerscheinungen sind, die z. B. bei Niederdruckexplosionen fehlen, bleibt als wesentliches Kennzeichen einer Explosion, daß die zugrunde liegende Reaktion mit ständig wachsender Geschwindigkeit abläuft, bis der Verbrauch der Ausgangssubstanzen[1]) einer weiteren Geschwindigkeitssteigerung entgegenwirkt. Voraussetzung ist dabei immer, daß es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Will man die eigentlichen Explosionen von den autokatalytischen Reaktionen trennen, die offenbar gleichfalls unter die obige Definition fallen würden, so bleibt als Besonderheit der

[1]) oder eventuell das Auftreten von reaktionshemmenden Produkten.

Explosionen: Die Reaktionsgeschwindigkeit muß soweit ansteigen, daß schließlich das Wärmegleichgewicht gestört wird und bei Gasen der Druck infolge Temperaturerhöhung ansteigt. In Fig. 1 würde Kurve 1 eine autokatalytisch verlaufende Reaktion oder eine entartete Explosion nach SEMENOFF darstellen; die Kurve gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktionsdauer wieder. Kurve 2 bedeutet bereits Explosion, da in der Umgebung des Punktes A das Wärmegleichgewicht gestört wird und die Reaktionsgeschwindigkeit, statt das flache Maximum bei B zu durchlaufen, unter Ansteigen der Temperatur in der Richtung nach B' verläuft, um dann aber nach Durchlaufen eines steileren Maximums ebenfalls wieder abzufallen. Kurve 3 bedeutet den üblichen Typus einer Explosion; es kann sich dabei sowohl um eine Wärmeexplosion handeln, bei der von Anfang an das Wärmegleichgewicht gestört und die Geschwindigkeitssteigerung Folge der Temperaturerhöhung ist, es kann sich aber auch um eine Kettenexplosion handeln, bei der infolge Kettenverzweigung die Reaktionsgeschwindigkeit isotherm anläuft, bis sie so groß geworden ist, daß als Folge davon auch eine Temperatursteigerung eintritt. In allen Fällen durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit nach einer gewissen Zeit ein Maximum und fällt dann auf 0 ab; denn da man es immer mit endlichen Substanzmengen zu tun hat, kann v natürlich niemals unendlich groß werden.

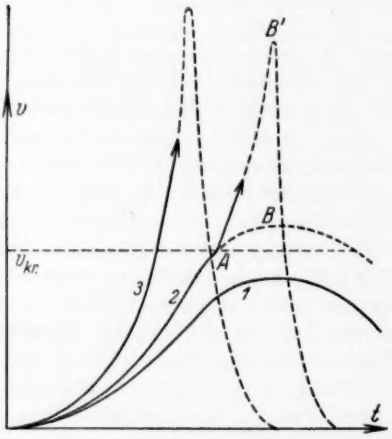


Fig. 1. Zeitliche Entwicklung einer Explosion. Reaktionsgeschwindigkeit v gegen Zeit t aufgetragen.
Kurve 1: Entartete Explosion oder autokatalytische Reaktion.
„ 2: Reaktion mit Kettenverzweigung. Störung des Wärmegleichgewichtes bei A.
„ 3: Üblicher Verlauf einer Explosion mit dauerndem Steigen von dv/dt.

Für die formale Behandlung von Explosionsvorgängen folgt daraus: Bei der reinen Wärmeexplosion hat man, wie das auch immer geschehen ist, die Grenzbedingung für Störung des Wärmegleichgewichtes aufzustellen und erhält daraus die richtigen Explosions-

bedingungen[1]); O. K. RICE und Mitarbeiter[2]) haben für spezielle Fälle die Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei Wärmeexplosion numerisch integriert und die der Fig. 1 entsprechenden Kurven mit Maxima erhalten.

Bei Kettenexplosion ist es üblich, nach SEMENOFF für die Reaktionsgeschwindigkeit zu schreiben:

$$v \sim m_0/(\beta - \delta), \tag{1}$$

worin m_0 den ketteneinleitenden Reaktionen Rechnung trägt, β der Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruches und δ der Verzweigungswahrscheinlichkeit proportional sind. Für $\beta = \delta$ wird $v = \infty$, und offensichtlich ist dies eine hinreichende Bedingung für das Eintreten einer Explosion.

Wenn man nun aber postuliert: Bei Reaktionen mit Kettenverzweigung läßt sich v in der Form der Gleichung (1) schreiben und $\beta = \delta$ ist die notwendige Bedingung für das Eintreten einer Kettenexplosion, so gerät man in Widersprüche, wie wir am Beispiel der Knallgasreaktion sehen werden. Der Grund dafür ist sehr einfach: Unendlichsetzen von v ist zwar eine sehr bequeme mathematische Formulierung, die sicher eine Explosion darstellt, die aber den wirklichen Verhältnissen nicht notwendig zu entsprechen braucht. Wie wir oben gesehen haben, erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit unter praktischen Bedingungen stets nur einen, möglicherweise sehr hohen, endlichen Wert, um dann infolge Abnahme der Konzentration der Ausgangssubstanzen abzufallen; im allgemeinen wird angenommen, daß bei isothermen Kettenexplosionen die Geschwindigkeit in dem praktisch nicht zu verwirklichenden Idealfall, daß die Ausgangskonzentrationen dauernd konstant gehalten würden, tatsächlich unendlich würde. Diese Annahme ist durchaus nicht notwendig; nehmen wir nämlich an, daß in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit nur einen hohen endlichen Wert erreicht, der aber so hoch liegt, daß er unter praktisch auftretenden Verhältnissen infolge Abnahme der Ausgangskonzentrationen nicht erreicht werden kann, so wird der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit die gleichen Charakteristika aufweisen wie bei der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ins Unendliche strebt. Nehmen wir an, wir hätten

[1]) N. SEMENOFF, Z. Physik **48** (1928) 571. [2]) A. O. ALLEN und O. K. RICE, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 310. H. C. CAMPBELL und O. K. RICE, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1044. O. K. RICE, A. O. ALLEN und H. C. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2212.

für eine exotherme Reaktion einen Geschwindigkeitsausdruck, der weder auf die Form der Gleichung (1) zu bringen ist, noch (bei endlichen Ausgangskonzentrationen) unendlich werden kann, dessen numerisches Resultat aber einen Geschwindigkeitsverlauf wie Kurve 3 (Fig. 1) ergibt, wobei in einer Zeit von z. B. der Größenordnung 1 sec praktisch alles umgesetzt sei, so stellt dieser Ausdruck zweifellos eine Explosion dar.

Kettenabbruch und -verzweigung mögen durch Reaktionen bewirkt werden, die in bezug auf die aktiven Teilchen der Konzentration n (wir stellen uns in erster Linie freie Atome und Radikale darunter vor, etwa H, OH, O bei der Knallgasreaktion) von 1., 2., ... Ordnung sind; wir haben also:

$$\left.\begin{aligned}\beta &= a_1 n + a_2 n^2 + \cdots \\ \delta &= b_1 n + b_2 n^2 + \cdots .\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Da im allgemeinen eine Kettenverzweigung, die in bezug auf die aktiven Teilchen zweiter oder höherer Ordnung ist, keine sehr große Wahrscheinlichkeit besitzt, streichen wir in dem Ausdruck für δ das Glied $b_2 n^2$ (die Sonderfälle, für die SEMENOFF den Begriff der Kettenwechselwirkung eingeführt hat, wollen wir außer Betracht lassen). Damit lautet jetzt der Ausdruck (1):

$$v \sim \frac{m_0}{a_1 n + a_2 n^2 - b_1 n} \quad \text{oder} \quad v \sim \frac{m_0}{n}\left(\frac{1}{a_1 + a_2 n - b_1}\right). \tag{1'}$$

Man erkennt, daß mit $a_2 > 0$ der Nenner niemals 0 werden kann; für hinreichend großes n (das ja als Folge der Kettenverzweigung ständig ansteigen würde, wenn der Nenner zunächst 0 wäre) nimmt der Nenner immer einen endlichen positiven Wert an; die Explosionsbedingung $\beta = \delta$ kann also niemals erfüllt sein. Auf diesen Sachverhalt hat bereits SEMENOFF[1]) hingewiesen; will man die formale Explosionsbedingung $\beta = \delta$ aufrecht erhalten, so muß man verlangen, daß $a_2 = 0$ sei. Solange man die formalen Ausdrücke von SEMENOFF[1]) akzeptiert, ist dieser Schluß und ebenso die folgenden unbedingt zwingend; um die Klärung dieser Verhältnisse haben sich besonders KASSEL und STORCH[2]) und LEWIS und v. ELBE[3]) verdient gemacht.

Es ergibt sich daraus also das Prinzip, wie es z. B. von KASSEL und STORCH und LEWIS und v. ELBE angewandt wurde: Bei Ketten-

[1]) N. SEMENOFF, Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935. § 17, S. 74ff. [2]) L. S. KASSEL und H. H. STORCH, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 672. [3]) B. LEWIS und G. v. ELBE, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 656. B. LEWIS und G. v. ELBE, Combustion, Flames and Explosions of Gases. Cambridge 1938. S. 12ff.

explosionen müssen kettenabbrechende und kettenverzweigende Reaktionen in bezug auf die aktiven Teilchen von gleicher (d. h. im allgemeinen erster) Ordnung sein. Das führt dann, immer noch zwangsläufig, zu folgendem physikalischen Sachverhalt: Damit eine Reaktion, deren Geschwindigkeit, wie wir wissen, niemals unendlich wird, formal die kritische Bedingung $\beta = \delta$ erfüllen, also unendlich werden kann, muß man die maßgebende Beteiligung von Reaktionen höherer Ordnung, wie z. B. der Dreierstoßrekombination der H-Atome (bei der Knallgasreaktion) ausschließen, deren tatsächliche große Geschwindigkeit experimentell bekannt ist[1]; dafür muß man als kettenabbrechende Reaktion bei hohen Temperaturen etwa die in bezug auf die H-Atome nach der ersten Ordnung verlaufende Reaktion:

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

postulieren, wobei außerdem noch verlangt werden muß, daß das HO_2 bei hohen Temperaturen sich wie ein indifferentes Molekül verhält, während die Experimente über die H_2O_2-Bildung ergeben, daß dem HO_2 bereits bei niederen Temperaturen eine beträchtliche Reaktionsfähigkeit zukommt[2][3]).

[1]) Siehe hierzu etwa K. H. Geib, Habilitationsschrift. Leipzig 1937. S. 11ff.

[2]) I. R. Bates und D. I. Salley, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110. K. H. Geib, Habilitationsschrift. Leipzig 1937. S. 34ff.

[3]) Tatsächlich wird das Verschwinden der H-Atome voraussichtlich überwiegend nach $H + O_2 + M = HO_2 + M$ erfolgen und nicht nach $2H + M = H_2 + M$, da beide Reaktionen etwa bei jedem Dreierstoß verlaufen und $[O_2]$ 10^3- bis 10^4mal größer als $[H]$ ist (unter Bedingungen, wie sie unten angenommen sind). Versuchen wir aber die Konzentration des HO_2 unter den gleichen Bedingungen abzuschätzen mit der von Lewis und v. Elbe eingeführten Annahme, daß HO_2 nur durch Diffusion an die Wand verschwinden soll, so erhalten wir folgendes: Nehmen wir stationäre Reaktion an unter Bedingungen, die dicht bei der oberen Explosionsgrenze liegen, so gilt zunächst: $2k_2 \approx k_6[M]$. Die Bildungsgeschwindigkeit für HO_2 ist nach dem Schema von Lewis und v. Elbe (siehe S. 51):

$$d[HO_2]/dt = k_6[H][O_2][M] - k_D[HO_2];$$

dabei bedeutet k_D die Diffusionsgeschwindigkeit der HO_2-Moleküle; es wird also sogar angenommen, daß jeder Stoß eines HO_2 an die Wand zur Vernichtung führt, während bei Lewis und v. Elbe noch angenommen werden muß, daß nur ein ganz geringer Bruchteil dieser Stöße wirksam ist, da sonst die Gefäßdimensionen und Fremdgaszusatz einen erheblichen Einfluß auf die Explosionsgrenze haben müßten. Durch Nullsetzen des Differentialquotienten ergibt sich:

$$k_6[H][O_2][M] - k_D[HO_2] = 0,$$

oder durch Einsetzen der obigen Beziehung:

$$[HO_2]/[H] \approx 2k_2[O_2]/k_D.$$

Damit die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion (2) etwa gleich der bei

Wenn nun auch das zugrunde gelegte Prinzip in vielen Fällen zutreffen dürfte[1]), so scheint es uns auf Grund der vorangehenden Überlegungen als allgemein gültiges Prinzip doch nicht annehmbar. Um die eben geschilderten Folgerungen zu vermeiden, bleibt nichts übrig, als die den Ausgangspunkt bildenden Überlegungen von SEMENOFF einer Revision zu unterziehen.

---

jedem Dreierstoß verlaufenden Reaktion (6) wird, muß ihre Stoßausbeute $\approx 10^{-3}$ sein, also k_2 etwa 10^6; nehmen wir für den Diffusionskoeffizienten der HO_2-Moleküle einen Wert von $\approx 1\ cm^2 \cdot sec^{-1}$ an und betrachten wir ein Reaktionsgefäß mit einem Durchmesser von größenordnungsmäßig 10 cm, so erhält man für k_D die Größenordnung $\leqq 10^{-1}$; mit $O_2 \approx 10^{-5}$ Mol $\cdot$ cm^{-3} ergibt sich also:

$$[HO_2]/[H] \geqq 2 \cdot 10^2.$$

Für eine Bestimmung der H-Atomkonzentration benutzen wir folgende Abschätzung. Aus den Reaktionen (1) bis (3) von LEWIS und v. ELBE erhalten wir:

$$d[H_2O]/dt = 2\, k_2 [H][O_2].$$

Nehmen wir an, unter den obenerwähnten Bedingungen würde Wasserdampf von Atmosphärendruck in 100 Sekunden gebildet, so wäre $\Delta[H_2O]/\Delta t \approx 10^{-7}$, und man erhielte somit $[H] = 10^{-8}$ Mol/cm^3. Das ergibt dann weiter:

$$[HO_2] \approx 2 \cdot 10^{-6}\ \text{Mol/cm}^3;$$

man erhielte also mit der oben angenommenen Lebensdauer von 10 Sekunden eine stationäre Konzentration des HO_2 von größenordnungsmäßig 0·1 Atm.; man kommt also zu dem Ergebnis, daß Vernichtung an der Wand für den Verbrauch von HO_2 nicht maßgeblich sein kann unter diesen Verhältnissen; das HO_2 reagiert entweder nach $2\,HO_2 = H_2O_2 + O_2$ ab, eine Reaktion, die fast bei jedem Zweierstoß verlaufen wird (wie etwa aus der Quantenausbeute der photochemischen H_2O_2-Bildung hervorgeht; siehe hierzu etwa die Diskussion bei GEIB, Habilitationsschrift, Leipzig 1937). Die Zahl der Zweierstöße wäre bei obiger Konzentration etwa 10^8 pro Sekunde; ein HO_2 würde also unter obigen Bedingungen im Mittel etwa 10^9 Zusammenstöße mit seinesgleichen haben, ehe es an die Wand gelangt, und auch dann soll nach den Annahmen von LEWIS und v. ELBE erst noch ein kleiner Bruchteil der Stöße an der Wand zu seiner Vernichtung führen. Eine andere Reaktionsmöglichkeit für das HO_2 wäre die Reaktion mit Wasserstoff:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H,$$

die bei den zu betrachtenden Temperaturen vielleicht mit erheblicher Stoßausbeute verlaufen kann und unter Berücksichtigung, daß $[H_2] \gg [HO_2]$ ist, vielleicht sogar schneller verlaufen kann als die eben angegebene Reaktion $2\,HO_2 = H_2O_2 + O_2$: unter diesen Umständen erhielte man durch Reaktion (6) überhaupt keinen Kettenabbruch mehr, da das H-Atom ja ständig zurückgebildet wird; für den Kettenabbruch müßte hier auch Rekombination der H-Atome in Betracht gezogen werden, die wir zunächst nicht berücksichtigen.

[1]) Insbesondere wird es im allgemeinen an der unteren Explosionsgrenze zutreffen, wo Diffusion aktiver Teilchen an die Wand den Kettenabbruch bedingt.

Es ist zu betonen, daß es bei komplizierteren Reaktionen mit Kettenverzweigung, bei denen, wie es tatsächlich häufig der Fall ist, mehrere Arten aktiver Teilchen mitwirken können, keineswegs mehr selbstverständlich ist, daß sich der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit auf die einfache Form der Gleichung (1) bringen läßt. Nehmen wir an, wir hätten die aktiven Teilchen der Art 1, 2, ... in den Konzentrationen n_1, n_2 usw., und diese sollten außerdem nur Reaktionen der ersten Ordnung eingehen; da es weiter bei Kettenverzweigung nicht darauf ankommt, wie aktive Teilchen primär entstehen, man sich vielmehr vorstellen kann, daß die Reaktion durch einmal zufällig vorhandene Teilchen eingeleitet sei[1]), so braucht man eine Reaktion für die primäre Erzeugung aktiver Teilchen nicht explizite anzugeben; wir haben vielmehr dann nur kettenfortführende, kettenabbrechende und -verzweigende Reaktionen der Art:

$$\left.\begin{array}{l}(N_1)+A+\cdots\rightarrow A'+\cdots+N_i\cdots\\(N_2)+B+\cdots\rightarrow B'+\cdots+N_k\cdots,\\ - - - - - - - - - - - - - -\end{array}\right\} \qquad (3)$$

worin die N_i aktive Teilchen, die $A, A', B, B' \ldots$ stabile Molekeln sind. Man bekommt dann für die zeitliche Änderung der Konzentrationen der aktiven Teilchen:

$$\left.\begin{array}{l}dn_1/dt=a_{11}n_1+a_{12}n_2+\cdots\\dn_2/dt=a_{21}n_1+a_{22}n_2+\cdots\\ \cdots\cdots\cdots\cdots,\end{array}\right\} \qquad (4)$$

wobei die (positiven oder negativen) Koeffizienten a_{jk} außer von allgemeinen Geschwindigkeitskonstanten noch von den Konzentrationen stabiler Produkte $[A]$, $[B]$ usw., aber nicht mehr von den Konzentrationen aktiver Teilchen abhängen. Nehmen wir an, die Reaktion könnte stationär werden und wir dürften daher nach Bodenstein die Konzentrationen aktiver Teilchen als quasistationär ansehen, so erhielten wir als Bedingung für Stationarität und damit als Grenzbedingung für Explosion ein System homogener linearer Gleichungen, das aus (4) durch Nullsetzen der Differentialquotienten hervorgeht:

$$\left.\begin{array}{l}a_{11}n_1+a_{12}n_2+\cdots=0\\a_{21}n_1+a_{22}n_2+\cdots=0\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\end{array}\right\} \qquad (5)$$

[1]) Das bedeutet, daß man in dem folgenden System simultaner Differentialgleichungen für n_j bestimmte Anfangswerte dieser Größen vorgeben kann.

Dieses System hat nur dann eine von 0 verschiedene (aber nur bis auf einen Faktor bestimmte) Lösung für die n, wenn die Determinante des Koeffizientenschemas verschwindet[1]), also:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0. \tag{6}$$

Ein einzelner Koeffizient a_{jk} hat dabei die Form:

$$a_{jk} = k_\alpha [A'][A''] \ldots \pm k_\beta [B'][B''] \ldots \pm \ldots$$

Es ist im allgemeinen keineswegs zu erwarten, daß Auflösen dieser Determinante auf einen Ausdruck der Form $\beta - \delta = 0$ führt, eine Differenz, in der das eine Glied der Abbruchs-, das andere der Verzweigungswahrscheinlichkeit proportional ist.

Läßt sich aber schon bei Reaktionen, die in bezug auf die Kettenträger nach der ersten Ordnung verlaufen, nicht allgemein ein Geschwindigkeitsausdruck in Form der Gleichung (1) und eine Explosionsbedingung der Form $\beta = \delta$ erwarten, so wird man auch nicht als selbstverständlich ansehen dürfen, daß bei Beteiligung von Abbruchreaktionen der zweiten Ordnung ein Ausdruck der Form (1′) resultiert, in dem v nie mehr unendlich werden kann. (Den Fall, daß sich nicht nach Bodenstein die Differentialquotienten $dn_j/dt = 0$ setzen lassen, brauchen wir hier nicht zu diskutieren; er führt zu einem System simultaner Differentialgleichungen für die n_j, das überhaupt keine allgemeine Lösung zuläßt.)

Als Beispiel dafür, daß beim Zulassen von Kettenabbruchsreaktionen, die hinsichtlich der aktiven Teilchen von zweiter Ordnung sind, Ausdrücke erhalten werden können, die nicht der Form (1′) entsprechen, wollen wir die Knallgasreaktion heranziehen. Lewis und v. Elbe[2]) haben dafür den folgenden „Katalog" von möglichen

[1]) Wenn die Determinante nicht verschwindet, so bedeutet das entweder: die Gleichungen (5) haben nur die triviale Lösung $n_1 = n_2 = \cdots = 0$; d. h. die geringe Anzahl anfangs vorhandener aktiver Teilchen wird verbraucht und die Reaktion kommt zum Stillstand. Oder aber es bedeutet: es gibt keine der Gleichung (5) gehorchende Lösung, man hätte in (4) die dn_j/dt nicht gleich 0 setzen dürfen, sondern man hat das System von Differentialgleichungen (4) für ständig wachsende n_j und Explosion. [2]) B. Lewis und G. v. Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases. Cambridge 1938. S. 33.

Reaktionen angegeben, die auf Grund ihres Postulats in bezug auf die aktiven Teilchen erster Ordnung sind:

$$\begin{aligned}
&1.\ OH + H_2 = H_2O + H\\
&2.\ H + O_2 = OH + O\\
&3.\ O + H_2 = OH + H\\
&4.\ H + O_2 + H_2 = H_2O + OH\\
&5.\ H + O_2 + H_2 = H_2O_2 + H\\
&6.\ H + O_2 + M = HO_2 + M\\
&7.\ H + O_2 + H_2 = 2\,OH + H\\
&8.\ O + O_2 + M = O_3 + M\\
&9.\ O + H_2 + M = H_2O + M.
\end{aligned}$$

Damit das rechnerische Resultat mit dem empirisch gefundenen Wert für die obere Explosionsgrenze übereinstimmt, sind aus dem Schema die Reaktionen 4, 5 und 7 bis 9 zu streichen; man erhält dann für die obere Explosionsgrenze die von HINSHELWOOD und Mitarbeitern[1]) experimentell gefundene, aber theoretisch nicht ganz einwandfrei begründete kritische Bedingung:

$$2\,k_2 - k_6\,[M] = 0,$$

wo genauer

$$k_6[M] = \sum k_{6j} \cdot [M_j]$$

ist (für die verschiedenen Dreierstoßpartner M_j). Die von LEWIS und v. ELBE (loc. cit.) eingesetzten Reaktionen 1 bis 3 und 6 sind sämtlich gesicherte Umsetzungen, die auch hinreichend schnell verlaufen werden; einzuwenden ist nur, daß das nach Reaktion 6 entstehende HO_2 ebenfalls ein instabiles Zwischenprodukt und kein stabiles Molekül ist. Selbst wenn es im Gasraum stabil wäre und nur beim Stoß auf die Wand zerstört würde, so blieben gewisse Bedenken. Tatsächlich ist aber bekannt, daß bei niederen Temperaturen HO_2 unter H_2O_2-Bildung weiterreagieren kann entweder mit einem zweiten HO_2 nach: $2\,HO_2 = H_2O_2 + O_2$, oder eventuell mit H_2:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H\ ^2).$$

[1]) H. W. THOMPSON und C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) **122** (1929) 610. C. N. HINSHELWOOD und WILLIAMSON, The Reaction between Hydrogen and Oxygen. Oxford 1934. [2]) Siehe hierzu etwa K. H. GEIB, Habilitationsschrift. Leipzig 1937. S. 36ff.

Dieser letzteren Reaktion mußte früher eine ziemlich geringe Geschwindigkeit zugeschrieben werden (BODENSTEIN und P. W. SCHENK)[1], doch sind die Gründe, die dazu zwangen, inzwischen entkräftet worden [KORNFELD[2]), LEWIS und v. ELBE[3])].

Man könnte daher unter Beibehaltung der von LEWIS und v. ELBE (loc. cit.) angenommenen Reaktionen (die übrigens seit langem für die Knallgasreaktion diskutiert werden) durch Hinzufügen plausibler Reaktionen des HO_2 folgendes Schema aufstellen:

$$\begin{aligned}
&\text{I.} && OH + H_2 &&= H_2O + H\\
&\text{II.} && H + O_2 &&= OH + O\\
&\text{III.} && O + H_2 &&= OH + H\\
&\text{IV.} && H + O_2 + M &&= HO_2 + M\\
&\text{V.} && 2\,HO_2 &&= H_2O_2 + O_2\\
&\text{VI.} && HO_2 + H_2 &&= H_2O_2 + H\\
&\text{VII.} && H_2O_2 + H &&= H_2O + OH.
\end{aligned}$$

Reaktion VII muß mit berücksichtigt werden, weil man sonst eine bei höheren Temperaturen nicht festzustellende Anhäufung von H_2O_2 bekäme. Rechnet man mit diesem Schema die resultierende Geschwindigkeit der H_2O-Bildung aus, indem man die Konzentrationen der instabilen Zwischenprodukte als stationär annimmt, also $d[H]/dt$, $d[OH]/dt$ usw. gleich 0 setzt, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$d[H_2O]/dt = \frac{k_{II} k_{V1}^2 [H_2]^2 \cdot 2\, k_{IV}[M]}{k_V \{k_{IV}[M] - 2\, k_{II}\}^2}.$$

Das heißt, trotz des Kettenabbruches zweiter Ordnung ($2\,HO_2 = H_2O_2 + O_2$) und des daher resultierenden Quadrats im Nenner erhalten wir einen Ausdruck, der für $k_{IV}[M] - 2\,k_{II} = 0$ unendlich wird und der demnach identisch dieselbe Explosionsbedingung liefert wie der von LEWIS und v. ELBE abgeleitete (unser k_{IV} ist gleich dem k_6 von LEWIS und v. ELBE). Wir möchten nicht behaupten, daß dies das endgültige Schema für die Deutung der oberen Explosionsgrenze des Knallgases sei; doch dürfen wir feststellen, daß wir unter Verwendung ausschließlich von Teilreaktionen, die als experimentell gesichert gelten können, und trotz Zulassung einer Kettenabbruchsreaktion zweiter Ordnung, deren Ausschließung bedenklich erscheint, einen Geschwindigkeitsausdruck erhalten haben, der die experimen-

[1]) M. BODENSTEIN und P. W. SCHENK, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420. [2]) G. KORNFELD, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 236. [3]) B. LEWIS und G. v. ELBE, Combustion, Flames and Explosions of Gases. Cambridge 1938. S. 54ff.

tell gefundene obere Explosionsgrenze richtig widergibt. Allerdings läßt sich dieser Ausdruck nicht mehr auf die Form:

$$v = m_0/(\beta - \delta)$$

bringen, denn beim Quadrieren tritt im Nenner ja ein Produkt aus Abbruchs- und Verzweigungswahrscheinlichkeit auf.

Wir möchten vielleicht noch darauf hinweisen, daß an der unteren Explosionsgrenze die im vorangegangenen erwähnten Schwierigkeiten nicht auftreten; denn da der Kettenabbruch hier wahrscheinlich durch Diffusion von Kettenträgern an die Wand erfolgt, ist er immer ein Vorgang der ersten Ordnung und man bleibt im Rahmen des SEMENOFFschen Ansatzes. Zu beachten ist dort nur, daß die theoretisch zu erwartende Abhängigkeit der Explosionsgrenze von den Gefäßdimensionen und Fremdgaszusätzen nicht vorhanden zu sein braucht, falls die Wahrscheinlichkeit für eine Vernichtung der aktiven Teilchen an der Wand klein ist (im Verhältnis zur Zahl ihrer Stöße auf die Wand) (KASSEL und STORCH, loc. cit.; LEWIS und v. ELBE, loc. cit.).

Man erhält also für die allgemeine Behandlung von Explosionsvorgängen folgende praktische Folgerungen: An der unteren Explosionsgrenze, sowie bei reiner Wärmeexplosion, hat man die bisher benutzten Beziehungen unverändert anzuwenden. Für die obere Explosionsgrenze bei Kettenexplosionen wird man zunächst immer versuchen, mit den Gleichungen (1) und (2) zu operieren, unter der Annahme, daß β und δ proportional n sind, weil das ganz einfach der bequemste Ansatz ist. Kommt man aber damit nicht zum Ziel, legen vor allem die Experimente nahe, daß Abbruchsreaktionen zweiter Ordnung mit zu berücksichtigen sind, so wird man auch die daraus folgenden Reaktionsgleichungen heranziehen müssen, auch wenn dadurch nicht mehr ein Geschwindigkeitsausdruck in Form der Gleichung (1) entsteht; wie wir oben gesehen hatten, wird ein solcher Ausdruck ja auch bei komplizierteren Reaktionen erster Ordnung nicht mehr erhalten, besonders, wenn mehrere Arten aktiver Teilchen als Kettenträger mitwirken.

Sofern man einen Geschwindigkeitsausdruck erhält, der unter allen Bedingungen bei endlichen Konzentrationen endlich bleibt, ist der genauere Zahlenwert der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen; denn auch eine hohe endliche Reaktionsgeschwindigkeit kann Explosion bedeuten.

Anmerkung bei der Korrektur: Bekanntlich ist im Rahmen der SEMENOFFschen Theorie der verzweigten Reaktionsketten eine Deutung der durch Vermehrung der Ausgangszentren verursachten Explosion (wie z. B. beim Belichten von Chlorknallgas oder beim Einführen von atomarem Wasserstoff in mäßig heißes H_2—O_2-Gemisch) nur möglich durch die zusätzliche Annahme einer „Kettenwechselwirkung", d. h. eines dem Quadrat der Konzentration der Kettenträger proportionalen Gliedes für die Kettenverzweigung. Unsere Gleichungen (5) und (6) lassen aber erkennen, daß durch künstliche Erzeugung aktiver Teilchen das Gleichungssystem (5) inhomogen würde, die Bedingung (6) also gerade nicht mehr Lösbarkeit bedeutete; wenn man also ohne zusätzliche Produktion aktiver Teilchen gerade endliche, stationäre Konzentration erhalten hatte, so wird mit zusätzlicher Produktion Explosion auftreten können. Werden nicht ständig neue Zentren produziert, sondern nur einmal eine größere Zahl derselben eingeführt, so erhielte man kein Unendlichwerden der Reaktionsgeschwindigkeit, wohl aber einen hohen endlichen Wert, was nach unseren früheren Überlegungen für eine Explosion wahrscheinlich genügt.

Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß auch in dem früheren Falle die primäre Produktion aktiver Teilchen nicht exakt null ist; Gleichung (5) und damit (6) bleiben aber eine physikalisch sinnvolle Approximation für den Grenzfall der Explosion, solange die Zahl primär entstehender aktiver Zentren sehr klein ist gegen die der durch Kettenverzweigung sich bildenden, was meistens der Fall ist.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

Gleichgewichte zwischen molekularzerteilter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenzerteilungen.

1. Teil: Hydrolyse fettsaurer Salze.

Von

Joachim Stauff.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 9. 38.)

Um die Frage der Art und Lage des Gleichgewichtes zwischen molekular- und kolloidverteilter Substanz in wässerigen Lösungen fettsaurer Salze zu klären, wurden Messungen der Hydrolyse mit der Wasserstoffelektrode bei 60° vorgenommen. Aus der Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte, sowie aus dem Verlauf der Hydrolysefunktionen konnte das Vorhandensein von Fettsäure-Doppelionen in bestimmten Konzentrationsgebieten festgestellt werden. Die Eigenart des Hydrolysemechanismus ermöglicht es, die OH^--Aktivität der Lösungen in gewissen Grenzen als eine eindeutige Funktion der Aktivität der Fettsäure-Einzel- bzw. -Doppelionen anzusehen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Hydrolyse konnten deshalb die Anteile der molekulardispersen Substanz neben den Anteilen kolloider Substanz bestimmt, sowie die „kritischen Konzentrationen der Micellbildung" festgestellt werden.

Das Gleichgewicht zwischen kolloider und molekulargelöster Substanz wird zwar durch das MWG. für ein homogenes System gut beschrieben, doch läßt es sich auch als ein Löslichkeitsgleichgewicht zwischen molekulargelöster Substanz und einem Bodenkörper auffassen, der kolloid zerteilt ist. Die molekulare Löslichkeit ist dann wiederzugeben als Produkt aus der kritischen Konzentration und einer konzentrationsabhängigen Funktion, welche die kolloide Zerteilung des Bodenkörpers berücksichtigt. Diese Funktion ist dann nur eine geringe Korrektur, da sich die molekulare Löslichkeit nur sehr wenig mit der Gesamtkonzentration ändert.

Die Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Kohlenstoffatomzahl der Seifen erhält ihre Erklärung durch die regelmäßige Zunahme der Übergangsenergie zweier Zerteilungszustände bei Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome um einen bestimmten Betrag.

Einleitung.

Da sich die Natur organischer Micellkolloide aus einem verwickelten Zusammenwirken von physikalischen und chemischen Einflüssen ergibt, ist es zweckmäßig, zur genaueren Erkundung derartiger Systeme Modellsysteme zu wählen, die in möglichst vielen Eigenschaften bekannt sind. Die Seifen, insbesondere die Salze der

höheren Fettsäuren haben sich als geeignete Grundsysteme bewährt, was im wesentlichen auf ihr einfaches chemisches Verhalten und den übersichtlichen Bau ihrer Moleküle zurückzuführen ist.

Nach einigen grundlegenden Arbeiten von KRAFFT und Mitarbeitern[1]) sind die Seifen zuerst durch MACBAIN und seine Schule[2]) als Elektrolyte mit kolloiden Eigenschaften charakterisiert worden, deren Zustand eindeutig durch Konzentration und Temperatur gegeben ist. Danach müssen in Seifenlösungen Na^+- und einfache Fettsäureionen, sowie kolloide Partikeln mit mehr oder weniger starken, durch Dissoziation der Alkaliionen entstandenen elektrischen Ladungen, vorhanden sein.

Bei Aufstellung einer leistungsfähigen Strukturlehre dieser Kolloide im Sinne von R. ZSIGMONDY ist es notwendig, Gestalt, Größe und Raumerfüllung der kolloiden Teilchen als die wichtigsten grundlegenden Faktoren genau zu kennen. Auf Grund einer solchen Strukturlehre sollte es möglich sein, mittels dieser Faktoren in Verbindung mit einfachen physikalischen Eigenschaften der Systeme, charakteristische Erscheinungen dieser Stoffklasse zu erklären.

Aus diesen Gründen bedarf die Morphologie der Seifenkolloide einer besonders gründlichen Erkundung, in welchem Sinne bereits von ZSIGMONDY und Mitarbeitern[3]) weiträumige Untersuchungen durchgeführt wurden. Während MACBAIN und Mitarbeiter[4]) durch seine bekannten Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Seifenlösungen vorwiegend ihre elektrochemischen Eigenschaften und ihr Verhalten nach der Phasenregel bearbeitete, hat THIESSEN mit seinen Mitarbeitern[5]) in einer Reihe von Arbeiten besonders die Gestalt und Raumerfüllung, sowie den Feinbau, die Zustandsänderungen und die Ladungsverteilung der kolloiden Strukturelemente weitgehend aufklären können.

[1]) KRAFFT, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 1584. [2]) J. W. MACBAIN und M. TAYLOR, Z. physik. Chem. **76** (1911) 179. [3]) R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN, Kolloid-Z. **11** (1912) 145. Siehe auch die Zusammenstellung in R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 5. Aufl. Bd. II. S. 167ff. [4]) Vgl. z. B.: J. W. MACBAIN und C. S. SALMON, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 426. Eine Zusammenstellung der Arbeiten MACBAINS findet sich: E. VALKO, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung. Berlin 1937. S. 580. [5]) P. A. THIESSEN, Kolloid-Z. **46** (1928) 350. P. A. THIESSEN und E. TRIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929) 267. P. A. THIESSEN und E. TRIEBEL, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 309. P. A. THIESSEN und R. SPYCHALSKI, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435, 457. P. A. THIESSEN und E. EHRLICH, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453; (B) **19** (1932) 299.

Faßt man die wesentlichen Erkenntnisse zusammen, so ergibt sich, daß in einer klaren Lösung fettsaurer Salze neben Alkali- und Fettsäureionen kristalline, stäbchenförmige Teilchen kolloider Dimensionen vorhanden sind, die starke, durch Abdissoziation vorhandene Ladungen tragen.

Daneben sind nach JANDER und WEITENDORF[1]) sowie EKWALL[2]) Fettsäure-Doppelionen vorhanden. Bei den kolloiden Teilchen, die mit Micellen bezeichnet werden, unterscheidet MACBAIN[3]) zwei grundsätzlich verschiedene Arten. Erstens die „neutrale Micelle", die keinerlei elektrische Ladungen besitzen soll, während die andere Art, die „Ionen-Micelle", eine hohe Ladung trägt. THIESSEN[4]) sowie HARTLEY[5]) haben aus verschiedenen Gründen Einwände gegen diese Vorstellung erhoben und halten das Verhalten der Seifenlösungen durch das Vorhandensein einer einzigen Micellenart für ausreichend erklärbar.

HOWELL und ROBINSON[6]) vermuten in Lösungen der Seifenkolloide noch einen weiteren Lösungszustand, den sie als Vormicellen bezeichnen, wofür aber ein eindeutiger experimenteller Beweis noch nicht erbracht ist.

Somit sind durch die Untersuchungen der Morphologie der Seifen die Bestandteile dieser Systeme unter den verschiedensten Bedingungen weitgehend erforscht. Damit sind die wesentlichen Voraussetzungen gegeben für das Aufsuchen der wechselseitigen Beziehungen der Bestandteile. Diese Aufgabe wird dadurch erleichtert, daß die Zustände der Lösung allein durch Konzentration und Temperatur bestimmt sind und deswegen zwischen allen Bestandteilen echte Gleichgewichte vorliegen müssen, welche die Beziehungen der einzelnen Bestandteile untereinander regeln. Es handelt sich demnach um eine Erkundung der Art und Lage der Gleichgewichte.

In dieser Richtung sind bereits viele Versuche unternommen worden. So wurden für die Seifenlösungen von MACBAIN und LAING[7]) durch Kombination von Messungen der Leitfähigkeit und des osmotischen Druckes die Anteile von molekulargelöster, dissoziierter und

[1]) G. JANDER und H. WEITENDORF, Z. angew. Chem. **45** (1932) 705. [2]) P. EKWALL, Kolloid-Z. **71** (1936) 320. [3]) J. W. MACBAIN, loc. cit. [4]) P. A. THIESSEN, loc. cit. [5]) G. S. HARTLEY, Aqueous solutions of paraffin chain salts. Paris 1937. [6]) O. R. HOWELL und H. G. ROBINSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **155** (1936) 386. [7]) J. W. MACBAIN, M. TAYLOR und M. E. LAING, J. chem. Soc. London **121** (1922) 621.

nichtdissoziierter Substanz, von neutralen Micellen, Ionen-Micellen und Gegenionen anzugeben versucht. Aus diesen Daten sind dann Zustandsdiagramme der Lösungen aufgestellt worden, die zunächst durchaus geeignet waren, das Verhalten der Lösungen hinsichtlich ihrer elektrischen wie osmotischen Eigenschaften zu erklären.

Erfahrungen der letzten Jahre zwingen indes zu Änderungen dieser Anschauungen, denn einmal sind die Berechnungen der Werte von MacBain auf Grund der klassischen Dissoziationstheorie der Elektrolyte vorgenommen worden. Die in dieser Zeit allgemein erworbene Kenntnis über den Ionisationszustand der Elektrolyte verlangt aber eine erhebliche Modifizierung der klassischen Theorie. Dazu kommt insbesondere die Unkenntnis der elektrostatischen Wechselwirkung hochgeladener kolloider Teilchen, deren Berücksichtigung nach Hartley[1]) noch erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Weiterhin haben Lottermoser und Püschel[2]) an Messungen der alkylschwefelsauren Salze gezeigt, daß bereits bei ganz erheblich geringeren Konzentrationen Micellen in den Lösungen vorhanden sind, als in den Diagrammen von MacBain angegeben ist. Dabei setzt die Micellbildung ganz unvermittelt in einem bestimmten, sehr kleinen Konzentrationsgebiet ein.

Es handelt sich hierbei um die gleiche Erscheinung, die Grindley und Bury[3]) an Buttersäure—Wasser-Gemischen, wie Davies und Bury[4]) am *K*-Octoat beobachteten und die sie als „kritische Konzentration der Micellbildung" bezeichneten.

Gleichzeitig waren für die Kenntnisse der Lage der Gleichgewichte diese Ergebnisse von großer Bedeutung, denn es konnte nun die Grenze angegeben werden, wo neben der molekulardispersen Substanz zum ersten Male kolloide Teilchen auftreten. Ebenso wird die Art des Gleichgewichtes dadurch erhellt; denn derart plötzliche Änderungen der Zusammensetzung eines Systems, die sonst nur bei Bildung neuer Phasen auftreten, sollten auf das Vorhandensein eines heterogenen Gleichgewichtes hinweisen. Da nun mit aller Gewißheit kolloide Lösungen vorliegen, ist eine Behandlung dieser Systeme nach den Regeln für ausschließlich homogene oder heterogene Gleichgewichte zunächst unmöglich.

[1]) G. S. Hartley, B. Collie und C. S. Samis, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 795. [2]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [3]) J. Grindley und Ch. R. Bury, J. chem. Soc. London **1929**, 679. [4]) D. G. Davies und Ch. R. Bury, J. chem. Soc. London **1930**, 2263.

Der Versuch von GRINDLEY und BURY[1]) und später von MURRAY und HARTLEY[2]), das MWG. auf die Vorgänge bei der Micellbildung anzuwenden, erwies sich jedoch als erfolgreich. Darin konnte nicht nur gezeigt werden, daß derart unvermittelte Änderungen der Lösungszusammensetzung, wie sie bei der kritischen Konzentration auftreten, befriedigend beschrieben werden können (vgl. Kap. 3b), sondern auch die Charakterisierung der Art des Gleichgewichtes möglich ist. Das heterogene Gleichgewicht solcher kolloider Zerteilungen läßt sich z. B. als ein Spezialfall des auf eine Assoziation von Einzelmolekülen angewandten MWG. beschreiben.

Um nun zu einer genauen experimentellen Prüfung der Gleichgewichte zu kommen, müssen die Mengen der Gleichgewichtsteilnehmer in Abhängigkeit ihrer Variablen von Konzentration und Temperatur vermessen werden.

Über derartige Versuche soll in vorliegender Arbeit wie in einer Reihe weiterer Arbeiten einiges mitgeteilt werden.

Ein direkter Weg zur Feststellung der kolloiden Anteile einer Seifenlösung ist noch nicht gangbar, wohingegen eine unmittelbare Bestimmung des molekulargelösten Anteils möglich sein sollte. Dies zeigen die Versuche, die vielfach mit der Ultrafiltration dieser Lösungen angestellt worden sind. In diese Richtung fallen die Untersuchungen der ZSIGMONDYschen Schule[3]), von MACBAIN und JENKINS[4]) sowie von EKWALL[5]).

Eigene umfangreiche Versuche mit Ultrafiltrationen fettsaurer Salze unter Druck konnten jedoch zeigen, daß durch die Hydrolyse der Lösungen unzuverlässige, teilweise völlig irreführende Ergebnisse erhalten werden. Anders ist es bei der Ultrafiltration von seifenartigen Kolloiden, die keine Hydrolyse erleiden; diese Ergebnisse sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

In vorliegender Arbeit wurde nun der Versuch unternommen, diejenigen Anteile einer Lösung fettsaurer *Na*-Salze, die sich im molekulargelösten Zustande befinden, durch Messung ihrer Hydrolyse zu bestimmen.

---

[1]) J. GRINDLEY u. CH. R. BURY, J. chem. Soc. London **1929**, 679. [2]) MURRAY und G. L. HARTLEY, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 164. [3]) J. MÜLLER v. BLUMENCRON, Z. dtsch. Öl- u. Fett.-Ind. **1922**, 12. Inaug.-Diss. Göttingen 1921. PROSCH, Inaug.-Diss. Göttingen 1922. LEETEN, Inaug.-Diss. Göttingen 1922. KRATZ, Inaug.-Diss. Göttingen 1923. [4]) J. W. MACBAIN und H. E. JENKINS, J. chem. Soc. London **121** (1922) 2325. [5]) P. EKWALL, Acta Academ. Aboensis math. et. phys. IV, 6 (1927).

1. Hydrolyse der Seifenkolloide.

Die Berechtigung dazu ergibt sich aus der folgenden Überlegung. Die Fettsäureionen der Seifen hydrolisieren nach der Gleichung:

$$Fs^- + H^+ + OH^- \rightleftarrows HFs + OH^-.$$

(Fs^- = Symbol für Fettsäureion).

Die in der Lösung zurückbleibenden überschüssigen OH^--Ionen müssen daher eine Funktion der Fettsäureionen sein, die durch das MWG. gegeben ist. Die Kenntnis der Menge der OH^--Ionen erlaubt dann die Feststellung der Menge der Fs^--Ionen. Da in der Lösung von fettsauren Salzen außer den einfachen Ionen noch kolloide Aggregate vorhanden sind, erhebt sich die Frage, ob diese nicht ebenfalls zur Hydrolyse beitragen und deshalb nicht gestatten, die im System vorhandene Menge der OH^--Ionen als eine alleinige Funktion der Fettsäureionen zu betrachten. Nach MacBain und Martin[1]) sollen die Micellen keine Hydrolyse erleiden, was aber nicht ohne weiteres einzusehen ist. Die Micellen spalten erfahrungsgemäß von ihrer Oberfläche Na^--Ionen ab, während die zurückbleibenden COO^--Gruppen hydrolysieren könnten. Bei Anwesenheit gleicher Mengen sollte die Wahrscheinlichkeit, daß ein H^+-Ion mit einer Micelle zusammentrifft und reagiert, wegen des größeren Volumens der Micelle größer sein als diejenige des Zusammentreffens mit einem Fs^--Ion. Da aber die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion beim Zusammenstoß mit einem Kolloid wegen dessen Oberflächenbesetzung durch Gegenionen geringer ist als die beim Zusammentreffen mit einem Fs^--Ion, wird etwa eine in derselben Größenordnung liegende Affinität für das Kolloid resultieren. Solange die Zahl der Micellen im Vergleich mit den Fettsäureionen gering ist, sollte die Hydrolyse der Micellen nicht weiter stören, was jedoch nicht mehr zutrifft, sobald die Micellkonzentration mit der Konzentration der Fs^--Ionen vergleichbar wird.

Eine hydrolysierende Seifenlösung besitzt eine beträchtliche Pufferwirkung in bezug auf überschüssige OH^--Ionen. Wie weiter unten gezeigt werden soll, enthält die Lösung abgeschiedenes festes Hydrolyseprodukt in Form von freier Fettsäure oder saurem Salz. Falls nun mehr OH^--Ionen in die Lösung gelangen, als das Hydrolysegleichgewicht zuläßt, werden sich die Hydrolyseprodukte solange auflösen, bis die Gleichgewichtsbedingung und damit die ursprüng-

[1]) J. W. MacBain und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **105** (1914) 957.

liche OH^--Ionenkonzentration wieder hergestellt ist. Die Pufferkapazität ist dabei durch die Menge der abgeschiedenen Hydrolyseprodukte begrenzt. Die Menge des Hydrolyseproduktes ist etwa gleich der Menge der OH^--Ionen, die durch Hydrolyse entstanden sind. Deshalb kann ungefähr noch einmal die gleiche Menge OH^--Ionen der Lösung hinzugefügt werden, ohne daß eine nennenswerte Änderung der Gleichgewichtskonzentration der OH^--Ionen eintreten wird, was experimentell nachgewiesen werden konnte.

Da vor allem bei den kritischen Konzentrationen die Kolloide im Vergleich zur molekulargelösten Substanz nur in geringer Menge vorhanden sind, ist die Vermessung dieses wichtigen Gebietes besonders günstig. Ebenso sind die Verhältnisse bei den stärker hydrolysierenden Salzen mit längerer Kohlenstoffkette günstiger als bei denen mit kürzerer Kohlenstoffkette. Die Pufferkapazität ist bei den ersteren erheblich größer als bei den letzteren. Bei der Caprinsäure ist die Hydrolyse aber bereits so schwach, daß eine Pufferwirkung kaum noch vorhanden ist. *Na*-Caprinatlösungen wurden deshalb nicht mehr gemessen.

Die Messung der Hydrolyse von Seifenlösungen ist somit ein Weg, um etwas über die Menge der molekulardispersen Substanz in diesen Systemen zu erfahren.

2. Messung der Hydrolyse der fettsauren Salze.

Bei der Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen und den sich daraus ergebenden Hydroxylionen auf elektrometrischem Wege erhält man durch die Messung zunächst nur die Aktivitäten der genannten Ionenarten. Nur wenn der Aktivitätskoeffizient der betreffenden Ionen in der fraglichen Lösung bekannt ist, ist auch die Konzentration bekannt.

Messungen der H^+-Aktivität von Seifenlösungen sind von den verschiedensten Autoren[1]) meistens zur Bestimmung des Hydrolysegrades vorgenommen worden und führten vielfach zu Ergebnissen, die erheblich voneinander abweichen. Die Unstimmigkeiten wurden teils auf die Meßmethodik zurückgeführt, teils sollte auch die Lösung selbst durch ihre kolloiden Eigenschaften die Auswertung einer Messung unmöglich machen.

[1]) Siehe z. B. die Zusammenstellung der Literatur bei J. Powney und D. O. Jordan, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 363.

Im weiteren Verlauf der Arbeit soll gezeigt werden, daß wohl verschiedene Arbeitsmethoden verschiedene Ergebnisse hervorbringen können, daß aber auch die verschiedenartigen Herstellungsweisen der untersuchten Lösungen zu Unstimmigkeiten führen können (siehe Kap. 2d).

a) Meßprinzip.

Die Messungen der H^+-Aktivität wurden durch Messung der EMK einer in die unbekannte Lösung tauchenden Wasserstoffelektrode gegen eine Vergleichselektrode bekannten Potentials vorgenommen.

In einigen Fällen wurden zur Kontrolle Messungen mit der Antimonelektrode sowie mit der Glaselektrode nach P. SCHWABE[1]) ausgeführt. Die besonderen Erfordernisse der Messung einer leicht schäumenden, kohlensäureempfindlichen Lösung bei höherer Temperatur sind derart, daß die herkömmlichen Methoden der p_H-Messung etwas modifiziert werden müssen. Die Kette, deren EMK gemessen wurde, hatte daher folgende Zusammensetzung:

Pt, H_2 | Seifenlg. || KCl-Lösg. (bei 20° ges.) || 0·01 HCl, 0·09 KCl | H_2, Pt.

Die Kette besaß in allen Teilen die gleiche Temperatur. Zur Wahl der angeführten Vergleichselektrode führten folgende Gründe. Die Temperatur der Messungen sollte 60° betragen. Das Potential der üblichen Elektroden zweiten Grades ist meistens nur bis 50° genau angebbar, auch erleiden nach KOLTHOFF und TEKELENBURG[2]) derartige Elektroden, wie z. B. die Kalomelelektrode beim Erhitzen irreversible Veränderungen, die letzten Endes zu falschen Potentialen führen. Die genannten Autoren empfehlen deshalb als Vergleichselektrode bei höherer Temperatur eine Wasserstoffelektrode in einer Mischung von 0·01 norm. HCl und 0·09 norm. KCl. Diese Lösung zeigt praktisch bei allen Temperaturen die gleiche H^+-Aktivität[3]). Da die Berechnung der H^+-Aktivität und damit des Potentials dieser Vergleichselektrode anscheinend Schwierigkeiten bereitet[4]), wurde in jeder zur Messung benutzten $KCl-HCl$-Mischung die H^+-Aktivität durch Messung mit der Kalomelelektrode bei niederen

[1]) K. SCHWABE, Z. Elektrochem. **41** (1935) 681. [2]) I. M. KOLTHOFF und M. TEKELENBURG, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **29** (1926) 766. [3]) Genau genommen verändert sich die Aktivität mit der Temperatur, jedoch sind diese Änderungen so gering, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. [4]) Die von den verschiedenen Autoren errechneten Werte schwanken zwischen 2·029 und 2·090 (siehe CLARK).

Temperaturen festgestellt. Eine solche mit einer Batterie von drei 0·1 norm. Kalomelelektroden vorgenommene Eichung enthob aller Zweifel über die Potentiale der Vergleichselektrode. Zwischen 25° und 50° hatten die Potentiale und H^+-Aktivitäten die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Werte. Für die Potentiale der Kalomelelektrode wurden die Werte von CLARK[1]) benutzt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die H^+-Aktivität der $HCl-KCl$-Mischung in diesem Temperaturbereich unveränderlich ist. Es ist auch nicht zu erwarten, daß sich die H^+-Aktivität auch bei höherer Temperatur außerhalb der erstrebten Genauigkeit ändert.

Tabelle 1.

Temp. °C	$E_{gem.}$ mV	$E_{Kalom.}$ mV	$E_{HCl,\,KCl}$ mV	p_H
25	457·2	336·7	120·5	2·038
32	459·4	336·1	123·5	2·038
40	461·6	334·9	126·7	2·041
50	463·3	332·6	130·7	2·040
60	463·8	329·0	134·8	2·041
			Mittelwert:	2·040

Eine weitere Kontrolle der Brauchbarkeit der Vergleichselektrode war die Messung der Dissoziationskonstanten K_w des Wassers bei höherer Temperatur. Sie erfolgte durch Messungen der Vergleichselektrode gegen eine sorgfältig hergestellte kohlensäurefreie Natronlauge, deren Aktivitätskoeffizient bei 25° mit der Kalomelelektrode

Tabelle 2.

$c_{NaOH}=0{\cdot}0122$; $\gamma_{NaOH}=0{\cdot}905$ (gemessen: 0·895); $a_{NaOH}=0{\cdot}0110$.

Temp. °C	$E_{gem.}$ mV	E_{HCl} mV	E_{NaOH} mV	p_H	p_{OH}	$-\log K_w$ gef.	$-\log K_w$ Literat.[2])
(25	589·5	120·5	710·0	12·01	1·96	—	13·97)
40	591·1	126·6	717·8	11·56	1·96	13·52	13·535
50	591·4	130·7	722·1	11·27	1·96	13·23	13·265
60	591·5	134·7	726·2	10·99	1·96	12·95	13·00
75	592·5	140·6	733·1	10·62	1·96	12·58	12·652
80	593·2	142·7	735·9	10·51	1·96	12·47	12·50[3]) 12·46

[1]) W. M. CLARK, The Determination of Hydrogen Ions. 3. Aufl. Baltimore 1928. Die barometrischen Korrekturen sind bereits berücksichtigt. [2]) H. S. HARNED und W. J. HAMER, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2198. [3]) Der erste Wert ist extrapoliert, der zweite ist von R. LORENZ und A. BÖHI (Z. physik. Chem. **66** (1909) 733).

bestimmt worden war. Die Übereinstimmung der auf diese Weise bestimmten Aktivitätskoeffizienten mit den aus der Literatur bekannten Werten war gut. Die Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, beweisen, daß die in die *HCl*—*KCl*-Mischung tauchende Wasserstoffelektrode als Vergleichselektrode für die Messung der H^+-Aktivität bei höherer Temperatur verwendbar ist.

b) Meßapparatur.

Durch die Wahl der Wasserstoffelektrode als messendes Prinzip war bei der Konstruktion der Apparatur zu beachten, daß unter allen Umständen eine Schaumentwicklung der Seifenlösung vermieden werden mußte. Normalerweise läßt man zur Herstellung einer Wasserstoffelektrode den Wasserstoff durch die Lösung an einem *Pt*-Blech entlangströmen. Bei einer solchen Elektrode mit „strömendem Gas" tritt eine Zerschäumung[1]) der Lösung ein. Das Hydrolyseprodukt reichert sich erfahrungsgemäß im Schaum stärker als normale Seife an und wird beim Schaumentwickeln aus der Lösung entfernt. Dadurch wird das Hydrolysegleichgewicht verschoben, und zwar muß die OH^--Ionenaktivität dabei zu groß werden. Die Beobachtung verschiedener Autoren, wie z. B. MacBain und Martin, Lottermoser und Ghose[2]), daß sich an einer solchen Elektrode nur schwer ein konstantes Potential einstellt, welches sich beim Durchleiten von Wasserstoff immer wieder verändert, beruht wahrscheinlich auf dieser Tatsache. Es ließ sich nämlich feststellen, daß beim Durchleiten eines indifferenten Gases wie Stickstoff und nachfolgender Sättigung mit Wasserstoff ebenfalls eine Veränderung der H^+-Aktivität eintritt, sobald man eine Schaumentwicklung erlaubt. Wenn es gelänge, den entwickelten Schaum in kurzer Zeit zum Zerfall zu bringen, müßte sich das Gleichgewicht wieder einstellen, jedoch ist dieses ein aussichtsloses Verfahren. Bei Benutzung der Schüttelelektrode nach Clark[3]) läßt sich das Schäumen der Lösung weitgehend vermeiden. Diese Art der Wasserstoffelektrode erlaubt die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen *Pt*-Elektrode, H_2-Atmosphäre und Lösung durch Bewegen der Lösung und oftmaliges Eintauchen der *Pt*-Elektrode in die Flüssigkeit. Die Anordnung von Clark wurde für die Verwendbarkeit in einem Flüssigkeitsthermo-

[1]) Siehe die Ausführungen von P. Ekwall, Acta Academ. Aboensis math. et phys. IV, 6 (1927). [2]) J. W. MacBain und H. E. Martin, loc. cit. A. Lottermoser und A. K. Ghose, Kolloid-Beih. **45** (1937) 253. [3]) W. M. Clark, loc. cit.

staten abgeändert, da die Messungen bei Temperaturen bis zu 90° vorgenommen werden sollten. Das zur Messung benutzte Gefäß zeigt Fig. 1.

Im Schliff befindet sich eine *Pt*-Elektrode. Der Dreiweg-Hahn *a* diente einerseits zum Einsetzen der Füllpipette, andererseits zum Einleiten des Wasserstoffes. Der versenkte Dreiweg-Hahn *h* erlaubte entweder die Flüssigkeit in den Kolben *B* abzulassen, das Gas abzuleiten oder den Flüssigkeitskontakt in der Rohrleitung bei *K* herzustellen. Die Rohrleitungen enthielten die gesättigte *KCl*-Lösung als Brückenflüssigkeit. Das ganze Gefäß konnte um eine Achse, die im Punkte *D* die Papierebene durchstößt, geschwenkt werden. Es war dazu neben noch drei anderen Gefäßen auf einer Metalleiste

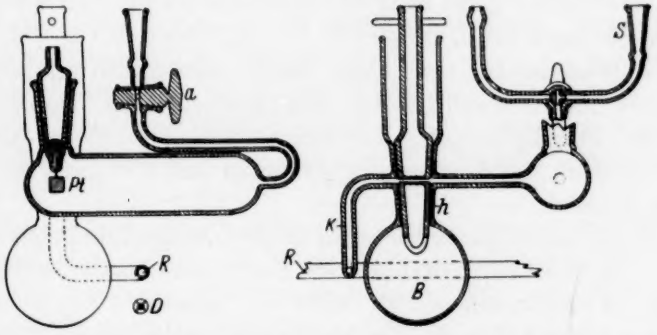


Fig. 1. Elektrodengefäß für die Schüttelelektrode. (Erläuterungen im Text.)

derart befestigt, daß die Rohrleitungen *R* auf der Leiste aufliegen. Die Leiste konnte durch einen Antriebsmechanismus um ihre Längsachse hin- und hergeschwenkt werden. Durch die *KCl*-Lösung in den Rohrleitungen konnten zwischen beliebigen Gefäßen Flüssigkeitskontakte hergestellt werden. Außerdem war durch einen dickwandigen Gummischlauch die Rohrleitung mit dem Vorratsgefäß für die Brückenflüssigkeit und die außerhalb des Thermostaten befindliche Batterie von drei Kalomelelektroden verbunden. Die Herstellung des Flüssigkeitskontaktes geschieht in grundsätzlich gleicher Weise wie bei den Schüttelelektroden nach CLARK. Nur wird hier die Bewegung der Brückenflüssigkeit durch eine kleine Kolbenpumpe bewerkstelligt. Durch Herunterrücken oder Hochziehen des Stempels der Pumpe wurde *KCl*-Lösung in die Rohrleitung gedrückt oder herausgesaugt. Durch Drehen des Hahnes *h* (Fig. 1) und ent-

sprechende Handhabung des Stempels ist dann die Herstellung des Flüssigkeitskontaktes leicht durchzuführen.

Die als Brückenflüssigkeit verwendete *KCl*-Lösung war bei 20° gesättigt, was sich nicht nur wegen der Verringerung der Diffusionspotentiale, sondern auch wegen des großen Temperaturbereiches der Messung als zweckmäßig erwies.

Die Elektroden bestanden aus vergoldetem und platiniertem *Pt*-Blech, welche in einen Normalschliff eingeschmolzen waren (siehe Fig. 1). Im Innern des Schliffes stellte etwas Quecksilber den Kontakt mit den Zuleitungsdrähten her. Es wurden insgesamt acht Elektroden benutzt, die des öfteren nachplatiniert wurden.

Die Kalomelelektroden mit 0·1 norm. *KCl*-Lösung wurden mit allen Vorsichtsmaßregeln nach den bekannten Vorschriften hergestellt. Das Gefäß besaß etwa die gleiche Form, wie sie CLARK[1]) angibt.

Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und sorgfältig mehrmals mit $KMnO_4$-Lösung und konzentrierter Kalilauge gewaschen. Zur Entfernung der Sauerstoffreste wurde er über *Pt*-Asbest geleitet, der in einem Porzellanrohr auf 600° bis 700° erhitzt werden konnte.

Die auf der Schaukelleiste befestigten Meßgefäße befanden sich in einem großen Thermostaten. Der Thermostat besaß eine Glycerinfüllung, so daß Nebenschlüsse nicht zu befürchten waren und vor allem bei höherer Temperatur gearbeitet werden konnte. Die Konstanthaltung der Temperatur erfolgte mittels Kontaktthermometer und Relais, die Konstanz betrug etwa $\pm 0{\cdot}05°$.

Die Messung der Potentiale wurde in bekannter Weise durch Kompensation gegen eine bekannte Spannung vorgenommen. Dazu diente ein Raps-Kompensator von Siemens & Halske und ein Lichtzeiger-Mikroamperemeter der gleichen Firma als Nullinstrument.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in den gleichen Kolben aus Jenaer Glas aufbewahrt, in denen sie hergestellt wurden (siehe Kap. 2d). Die Kolben besaßen ein langes Natronkalkrohr, um die Lösung vor der Berührung mit Luftkohlensäure zu schützen. Ein bis auf den Kolbenboden reichendes Glasrohr besaß am oberen Ende einen Normalschliff, in welchem der Schliffkonus einer Pipette eingesetzt werden konnte. Diese mit zwei Hähnen und Natronkalkrohr versehene Pipette diente zum Füllen der Meßgefäße durch den

[1]) W. M. CLARK, loc. cit. S. 295ff.

Schliffansatz S (siehe Fig. 1). Um die zu untersuchende Lösung längere Zeit auf der Meßtemperatur zu halten, konnten die Pipetten in den Thermostaten versenkt werden.

Zur Kontrolle wurden einige Messungen mit der Antimon- und der Glaselektrode bei Temperaturen von 25° bis 45° vorgenommen.

Die Antimonelektrode bestand aus einer Stange reinsten Antimons (Kahlbaum), das nach Britton und Robinson[1]) oberflächlich durch HNO_3 oxydiert wurde. Die Flüssigkeit enthielt aufgeschlemmtes Sb_2O_3, welches nach Vorschrift von Schuhmann[2]) hergestellt worden war. Die Lösung wurde durch einen Rührer in Bewegung gehalten. Zur Vermeidung der Berührung mit Luftkohlensäure wurde reiner Stickstoff über die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Die Messung erfolgte gegen die beschriebene Kalomelelektrode bzw. Wasserstoffelektrode mit KCl-Lösung als Brückenflüssigkeit. Das Meßgefäß befand sich ebenfalls im Thermostaten.

Als Glaselektrode wurde ein Modell nach Schwabe[3]) benutzt, das zur Verwendung im Thermostaten etwas umgebaut wurde. Zur Fernhaltung der Luftkohlensäure wurde ebenfalls reiner Stickstoff durch die Apparatur geleitet.

Diese Elektroden wurden mit Pufferlösungen geeicht, deren p_H durch Messung mit der Wasserstoffelektrode kontrolliert worden war. Die benutzten Pufferlösungen waren: Glycin-Salzsäure, Phosphatgemisch und alkalische Borsäurelösung.

c) Ausführung der Messungen.

Vor Beginn jeder Meßreihe wurde zunächst die H^+-Aktivität der HCl—KCl-Mischung mit der Kalomelelektrode bei 25° bestimmt. Nach Füllung von zwei Gefäßen mit der HCl—KCl-Lösung und zwei anderen mit der zu untersuchenden Lösung und nach Temperaturausgleich wurden an allen vier Elektroden abwechselnd die Potentiale je zweier Elektroden bestimmt. Meist wurde dasselbe noch einmal mit anderer Reihenfolge der Füllung ausgeführt und von allen Werten das Mittel genommen. Die Werte schwankten dabei um höchstens 1 mV.

Die Sättigung mit Wasserstoff wurde derart vorgenommen, daß die Meßgefäße zunächst einige Zeit mit Wasserstoff ausgespült und

[1]) H. T. S. Britton und R. A. Robinson, J. chem. Soc. London **1931**, 458. [2]) R. Schuhmann, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 52. [3]) K. Schwabe, Z. Elektrochem. **41** (1935) 681. (Bezogen von der Firma Bergmann & Altmann, Berlin.)

daraufhin mittels einer der beschriebenen Pipetten gefüllt wurden. Nun wurde noch einmal Wasserstoff und zwar zur Verhinderung der Schaumbildung über die Lösung hinweg geleitet. Nach Schließen der beiden Dreiweg-Hähne und Schütteln der Gefäße wurde zum Druckausgleich die Verbindung der Wasserstoffleitung mit der Atmosphäre hergestellt. Nun wurden die Potentiale gemessen und der ganze Vorgang ein- bis zweimal wiederholt. Die Potentiale blieben dann bis zu 16 Stunden konstant.

Um die Gewähr zu haben, daß die zu untersuchende Flüssigkeit sich bei der Meßtemperatur tatsächlich im Gleichgewicht befand, wurde sie längere Zeit (bis zu 4 Tagen) vor der Messung auf der verlangten Temperatur gehalten. Mehrere Versuche zeigten, daß bei 60° höchstens in 1 Stunde, meist jedoch in erheblich kürzerer Zeit, die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt war.

d) Herstellung der Lösungen.

Ehe die Lösungen für die eigentlichen Hydrolysemessungen hergestellt werden konnten, mußte untersucht werden, wie sich die OH^--Aktivität bei der Neutralisation der Fettsäure durch Natronlauge verhielt. Dabei war besonders das Verhalten in der Nähe des Äquivalenzpunktes von großer Bedeutung, da auf jeden Fall die Fehlermöglichkeiten bekannt sein mußten, die bei einer nicht genau neutralisierten Seifenlösung entstehen konnten.

Nach MacBain und Martin[1]) sollte eine Seifenlösung gegen geringe Überschüsse von *NaOH* und Fettsäure unempfindlich sein, andererseits sollten jedoch Überschüsse von wenigen Prozenten *NaOH* genügen, um die Hydrolyse vollständig zu unterdrücken.

Tjutjunnikow und Kassjanowa[2]) sind der Ansicht, daß überschüssige OH^--Ionen von den Hydrolyseprodukten absorbiert werden und deshalb eine Messung der OH^--Aktivität überhaupt keinen Sinn haben soll. MacBain und Martin finden dagegen, daß die OH^--Aktivität der *NaOH* bei größeren *NaOH*-Konzentrationen unbeeinflußt von der Anwesenheit fettsaurer Salze bleibt.

Zur Klärung der Frage auf experimentellem Wege wurde daher in der Weise vorgegangen, daß die OH^--Aktivität von Seifenlösungen verschiedener Konzentration gemessen wurde, die teils überschüssige Fettsäure, teils überschüssige *NaOH* enthielten. Von den aus Fett-

[1]) J. W. MacBain und H. E. Martin, loc. cit. [2]) Tjutjunnikow und Kassjanowa, Allg. Öl- u. Fettztg. **31** (1934) 276.

säure und *NaOH* gewonnenen Lösungen wurden durch Verdünnen verschiedene Konzentrationen hergestellt. Vor der Messung verblieben die Lösungen längere Zeit bei einer Temperatur von 60°, wobei auch die Messung der OH^--Aktivität vorgenommen wurde. Die Ergebnisse einer solchen Meßreihe mit *Na*-Palmitat zeigt Fig. 2.

Auf der Abszisse sind nach rechts und links die Überschüsse der Fettsäure und der *NaOH* in Millimol aufgetragen. Auf der Ordinate sind die gemessenen OH^--Aktivitäten ebenfalls in Millimol aufgetragen. Der Schnittpunkt der Koordinaten stellt den Äquivalenzpunkt des Salzes dar.

Die Kurven zeigen, daß die Seifenlösungen eine gewisse Pufferwirkung ausüben. Die Größe der Pufferwirkung in bezug auf überschüssige OH^--Ionen ist deutlich von der Konzentration abhängig und zeigt offenbar bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum. Ein Einfluß überschüssiger Fettsäure ist bei diesen Konzentrationen kaum festzustellen.

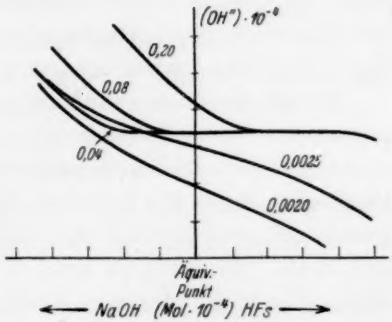


Fig. 2. Abhängigkeit der OH^--Aktivität von *Na*-Palmitat bei überschüssiger *NaOH* bzw. Fettsäure.

Diese Erscheinungen lassen sich vollkommen durch die Eigenart der Seifenhydrolyse deuten, sie sollen aber erst in Kapitel 3b besprochen werden.

Für die Frage der Herstellung einwandfreier Seifenlösungen ist es jedoch wichtig, zu wissen, daß durch Nichtäquivalenz von Fettsäure und *NaOH* die OH^--Aktivität zwar bei höherer Konzentration nicht beeinflußt wird, bei geringerer Konzentration hingegen einem starken Einfluß unterliegt.

Zur Lösung der hier interessierenden Fragestellung ist die Kenntnis der absoluten Größe der Hydrolyse nicht entscheidend, da die OH^--Aktivität nur soweit interessiert, als sie eine Funktion der Fettsäureionen darstellt. Es ist aber äußerst wichtig, daß in allen zu messenden Lösungen vergleichbare Bedingungen herrschen. Deshalb wurde versucht, solche Lösungen herzustellen, die äquivalente Mengen Säure und Base enthielten.

Zunächst wurden die Neutralisationspunkte der Fettsäuren auf konduktometrischem Wege nach der Methode von JANDER und

WEITENDORF[1]) in alkoholischer Lösung bestimmt. Sie betrugen bei sämtlichen verwendeten Säuren etwa 99·0 bis 99·8% des theoretischen Wertes. Für diese Äquivalenz wurde die zur Neutralisation erforderliche Menge *NaOH* berechnet.

Eine genau eingewogene Menge Fettsäure wurde dann mit carbonatfreier *NaOH* (0·01 norm.) versetzt, wozu die *NaOH* zum Teil nicht abgemessen, sondern eingewogen wurde. Von jeder Konzentration wurden immer zwei Ansätze hergestellt, von denen einer etwas (höchstens 0·5%) weniger *NaOH* enthielt als der andere. Oftmals wurde durch Verdünnen einer konzentrierteren Lösung noch ein dritter oder vierter Ansatz gemacht.

Die mit der Wasserstoffelektrode gemessenen Potentiale solcherart hergestellter Seifenlösungen gleicher Konzentration zeigten auch bei niederen Konzentrationen nur geringe Unterschiede. Sie betrugen bei *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat in wenigen Fällen höchstens etwa 1 bis 2 mV, bei *Na*-Myristat und *Na*-Laurat etwa 2 bis 3 mV, das sind etwa 0·01 bis 0·03 bzw. 0·03 bis 0·05 p_H[2]). Zur Auswertung wurde das Mittel der verschiedenen Ansätze genommen.

Zur Kontrolle wurden auch Lösungen durch Einwaage der fettsauren Salze hergestellt. Die hierzu erforderliche Seife wurde in der Weise gewonnen, daß in alkoholischer Lösung Fettsäure mit alkoholischer Natronlauge neutralisiert, die Seife unter Luftausschluß auskristallisiert und abgesaugt wurde. Diese Lösungen zeigten praktisch keinen Unterschied gegenüber den nach der oben beschriebenen Methode hergestellten, waren aber umständlicher herzustellen.

Die zur Verwendung gelangten Fettsäuren waren sorgfältigst nach den im hiesigen Institut üblichen Methoden gereinigt und umkristallisiert[3]).

Die Natronlauge wurde aus metallischem Natrium mit größter Vorsicht hergestellt. Eine Berührung der Lauge mit der Luft wurde vollständig vermieden, auch wurde sie nie länger als 14 Tage aufbewahrt. Die Einstellung erfolgte mit Salzsäure nach der Präzisions-Titrationsmethode von K. O. SCHMIDT[4]). Zur weiteren Kontrolle wurde die Bestimmung ihrer OH^--Aktivität vorgenommen und nur

[1]) G. JANDER und M. WEITENDORF, loc. cit. [2]) Bei Myristat und Laurat betragen die *OH*-Aktivitäten nur etwa 10^{-5} bis 10^{-6} Mol/l, so daß das Arbeiten mit diesen Lösungen außerordentlich schwierig ist. [3]) P. A. THIESSEN und J. STAUFF, Z. physik. Chem. **174** (1935) 335. [4]) K.-O. SCHMIDT, Z. analyt. Ch. **70** (1927) 231.

solche Lauge verwandt, deren Aktivitätskoeffizient mit dem in der Literatur angegebenen gut übereinstimmte.

Die gewünschte Konzentration wurde durch Einwaage von Wasser hergestellt, wozu besondere Kolben aus Jenaer Glas verwendet wurden, die gleichzeitig zur Aufbewahrung der fertigen Lösung dienten (siehe Kap. 2c).

Das benutzte Leitfähigkeitswasser war nach den üblichen Methoden zweimal destilliert. Kurz vor der Verwendung wurde es durch Auskochen weitgehend von Kohlensäure befreit.

e) Berechnung und Ergebnisse der Messung.

Die Berechnung der Ergebnisse wurde in üblicher Weise nach der NERNSTschen Formel durchgeführt:

$$p_H = -\log(H^+) = \frac{E_{\text{gem.}} - E_{HCl,\,KCl}}{0{\cdot}0001983\,T}.$$

Barometrische Korrekturen, die bei 60° C sehr beträchtlich wären, brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da sie sich bei der Rechnung herausheben.

Die Diffusionspotentiale blieben bei der Berechnung unberücksichtigt. Es ist bei kolloiden Lösungen trotz der Kenntnis der Beweglichkeiten der Ladungsträger nicht leicht, die Diffusionspotentiale zu berechnen, hinzu kommt die Unsicherheit, die durch die Apparatedimensionen usw. bedingt sind. Durch die Wahl von bei 20° C gesättigter *KCl*-Lösung wird erfahrungsgemäß das Diffusionspotential bis zu sehr geringen Beträgen herabgedrückt, besonders wenn die zu untersuchende Lösung sehr verdünnt ist. Die Konzentrationen in den hauptsächlich interessierenden Gebieten betrugen etwa 0·001 bis 0·05 m, so daß der Fehler des Diffusionspotentials in allen Fällen innerhalb der erstrebten Meßgenauigkeit liegt.

Die OH^--Aktivität wurde durch Division der berechneten H^+-Aktivität durch die Dissoziationskonstante des Wassers erhalten. Dazu wurden die Werte von HARNED und HAMER[1]) benutzt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Kurven der Fig. 3 zusammengestellt. In ihnen ist die Abhängigkeit der OH^--Aktivität von der Gesamtkonzentration der Seifenlösung in logarithmischem Maßstabe dargestellt.

Die Zusammenstellung der Messungen mit der Antimonelektrode und mit der Glaselektrode im Vergleich mit denen der Wasserstoff-

[1]) H. S. HARNED und W. J. HAMER, loc. cit.

elektrode findet sich in Tabelle 3. Es zeigt sich darin eine gute Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden gemessenen OH^--Aktivitäten. Das beweist, daß gegen die angewandte Methode der Wasserstoffelektrode in dieser Form keine prinzipiellen Bedenken bestehen können.

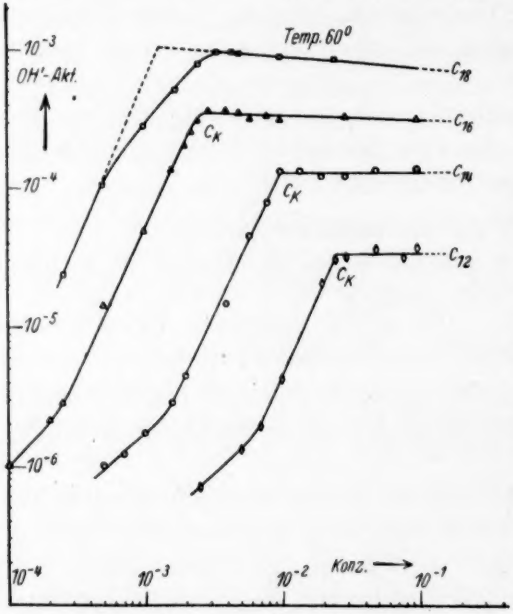


Fig. 3. Abhängigkeit der OH^--Aktivität von der Gesamtkonzentration bei fettsauren Salzen der Kohlenstoffatome C_{12} bis C_{18}.

Beim Abschluß der vorliegenden Arbeit wurden von POWNEY und JORDAN[1]) Messungen des Hydrolysegrades von Seifenlösungen bei höherer Temperatur veröffentlicht. In dieser Arbeit sind nur die Abhängigkeiten des Hydrolysegrades von der Konzentration angegeben, doch scheint der Verlauf der OH^--Aktivität mit der Konzentration, wie er aus den dort gezeigten Figuren entnommen wer-

Tabelle 3.

Substanz	Konzentration	Temp. ° C	p_H		
			Wasserstoffelektrode	Glaselektrode	Antimonelektrode
Na-Palmitat	0·0025	60	7·45	7·50	7·45
Na-Palmitat	0·001	60	8·68	8·70	8·60
Na-Palmitat	0·002	60	9·30	9·45	9·30
Na-Palmitat	0·003	60	9·54	—	9·58
Na-Myristat	0·0005	60	6·99	7·05	—
Na-Myristat	0·002	60	7·08	7·10	—
Na-Myristat	0·006	60	8·64	8·65	—
Na-Myristat	0·010	60	9·11	9·05	9·10
Na-Myristat	0·050	60	9·11	9·10	9·10

[1]) J. POWNEY und D. O. JORDAN, loc. cit.

den kann, prinzipiell der gleiche wie in vorliegender Arbeit zu sein. Die dort dargestellten Maxima und Minima des Hydrolysegrades entsprechen den hier gezeigten Knicken auf den Kurven der Fig. 3. Die Konzentrationen, bei denen sie auftreten, sind etwa die gleichen.

Die Absolutwerte der OH^--Aktivitäten scheinen aber bei POWNEY und JORDAN durchweg größer zu sein als die hier gemessenen.

Die Hydrolysemessungen von EKWALL[1]) lassen sich nicht direkt mit den vorliegenden vergleichen, da sie bei niederer Temperatur ausgeführt worden sind. Doch sind die Konzentrationen der dort auftretenden Diskontinuitäten der Hydrolysekurven von der gleichen Größenordnung wie hier.

Bemerkenswert ist auch, daß die Kurvenknicke der Fig. 3 bei den gleichen Konzentrationen auftreten, bei denen die Seifenlösungen nach EKWALL[2]) ausgeprägte Trübungsmaxima aufweisen. Diese Tatsachen stehen im Einklang mit den Anschauungen, die in den nachfolgenden Kapiteln entwickelt werden.

f) Die Analyse der Hydrolyseprodukte.

Aus den Arbeiten EKWALLS geht hervor, daß die Hydrolyseprodukte der Seifen bei geringer Konzentration aus Fettsäuren bestehen, während in einem bestimmten Gebiet mittlerer Konzentration saure Salze der Formel $NaFs \cdot HFs$ vorliegen. Um Irrtümer in der vorliegenden Arbeit auszuschließen, wurden die entstehenden Hydrolyseprodukte ebenfalls analysiert. Dabei konnten die Ergebnisse EKWALLS bestätigt werden.

Zur Analyse wurde die abgeschiedene Substanz zunächst abfiltriert. Dieses wurde in einer Absaugvorrichtung vorgenommen, in welcher sich eine gewogene Nutsche mit Jenaer Glasfritte Nr. 4 befand. Durch Überleiten von reinem Stickstoff wurde die Luftkohlensäure ferngehalten. Nach der Filtration wurde die Nutsche im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und gewogen. Der Filterrückstand wurde dann in 70%igem Alkohol gelöst und konduktometrisch mit $^1/_{100}$ norm. HCl titriert. Die in den niedrigsten Konzentrationen enthaltenen Fettsäuren enthielten kein nachweisbares Na und wurden durch den Schmelzpunkt als Fettsäure charakterisiert.

Der Na-Gehalt der Hydrolyseprodukte des Konzentrationsgebietes zwischen erstem und zweitem Kurvenknick (Fig. 3) deutete

[1]) P. EKWALL, loc. cit. [2]) P. EKWALL, Kolloid-Z. 77 (1936) 320.

bei allen Salzen darauf hin, daß das Produkt die Zusammensetzung $NaFs \cdot HFs$ haben muß, das Verhältnis von Salz zu Säure also 1 : 1 beträgt. Die folgende Aufstellung zeigt die gefundenen Prozentgehalte im Vergleich mit den für das Salz $NaFs \cdot HFs$ berechneten Werten:

Salz	% gef.	% ber.	Salz	% gef.	% ber.
Na-Stearat . . .	4·1	4·3	*Na*-Myristat . . .	5·2	5·3
Na-Palmitat . . .	5·0	4·7	*Na*-Laurat	5·9	6·1

3. Diskussion der Ergebnisse.

a) Die Hydrolysegleichgewichte.

Die Erläuterung und Erklärung der Ergebnisse der Messung der OH^--Aktivität geschieht am besten durch die Kurven der Fig. 3. Aus den Kurvenrichtungen sowie aus ihren Änderungen läßt sich ein vollständiges Bild des Hydrolysemechanismus entwerfen. Die Kenntnis der Art und Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte der verschiedenen Konzentrationsgebiete liefert dazu einen weiteren wichtigen Anhaltspunkt.

Die Gleichung für die Hydrolyse eines normalen Elektrolyten, der sich aus einer schwachen Säure (HA) und einer starken Base zusammensetzt, lautet:

$$(OH^-) \cdot (HA) = \frac{K_w}{K_a} \cdot (A^-). \tag{1}$$

Da $(OH^-) = (HA)$ gesetzt werden kann, wird daraus:

$$(OH^-) = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot (A^-)}. \tag{2}$$

(Die in Klammern gesetzten Symbole bedeuten die Aktivitäten der betreffenden Stoffe. K_a = Dissoziationskonstante der Säure, K_w = Dissoziationskonstante des Wassers).

Das Hydrolyseprodukt unterhalb des ersten Knickes — die Fettsäure —, ist aber sehr schwer löslich und fällt aus der Lösung aus. Für (HA) muß die Sättigungskonzentration der Fettsäure $(HFs)_0$ in Gleichung (1) eingesetzt werden. Da

$$(HFs)_0 \cdot K_a = L_F$$

ist (L_F ist das Löslichkeitsprodukt der Fettsäure), erhält man für die Hydrolysegleichung nach Einsetzen in Gleichung (1):

$$(OH^-) = \frac{K_w}{L_F} (Fs^-). \tag{3}$$

Die OH^--Ionenaktivität ist danach eine lineare Funktion der Fs^--Ionenaktivität. In diesen Gebieten sehr niedriger Konzentration kann das fettsaure Salz praktisch als vollständig dissoziiert angesehen werden, auch wird nur ein geringer Fehler begangen, wenn die Aktivität gleich der Konzentration gesetzt wird. Die Fs^--Ionenkonzentration ergibt sich dann aus der stöchiometrischen Konzentration c durch Subtraktion der Menge des gebildeten Hydrolyseproduktes. Da diese Menge gleich der OH^--Ionenkonzentration ist, gilt:

$$(Fs^-) = c - (OH^-) \tag{4}$$

und aus Gleichung (3) wird

$$(OH^-) = \frac{K_w}{L_F}(c - (OH^-)). \tag{5}$$

Falls die OH^--Ionenkonzentration gegenüber der Gesamtkonzentration sehr klein wird, kann man (OH^-) neben c vernachlässigen, was z. B. bei Na-Myristat und Na-Laurat zutreffen würde. Aus Gleichung (5) würde dann:

$$(OH^-) = \frac{K_w}{L_F} \cdot c. \tag{5a}$$

Das Wesentliche der Gleichungen (5) und (5a) ist, daß auch sie lineare Funktionen darstellen und damit den Kurvenast vor dem ersten Knick erklären, dessen Neigung einer linearen Funktion entspricht.

In dem Gebiet der steiler ansteigenden Kurvenäste (Fig. 3) entspricht die Zusammensetzung des Hydrolyseproduktes der Formel: $NaFs \cdot HFs$. Dieses saure Salz muß nach folgendem allgemeinem Reaktionsschema entstanden sein:

$$Na^+ + 2\,Fs^- + H^+ + OH^- \rightleftarrows NaFs \cdot HFs + OH^-. \tag{6}$$

Diese Reaktion wird wahrscheinlich über mehrere Teilstufen verlaufen, wobei es zwei Möglichkeiten gibt.

1. Es bildet sich zunächst HFs nach:

$$Fs^- + H^+ + OH^- \rightleftarrows HFs + OH^-$$

und dann saures Salz nach dem Schema

$$HFs + Fs^- + Na^+ \rightleftarrows HFs \cdot NaFs.$$

Die aus dem MWG. abgeleitete Gleichung für (OH^-) müßte dann, wie leicht ersichtlich ist, heißen:

$$(OH^-) = \frac{K_w}{L_S}(Na^+)(Fs^-)^2. \tag{7}$$

(L_S = Löslichkeitsprodukt des sauren Salzes).

Bei geringer Hydrolyse und geringer Konzentration wird daraus:

$$(OH^-) = \frac{K_w}{L_S} \cdot c^3. \tag{7a}$$

Die logarithmische Darstellung dieser Funktion ergäbe eine Gerade mit dem Neigungstangens 3.

2. Es bilden sich zunächst Doppelionen durch Zusammenlagerung zweier Einzelionen nach dem Schema:

$$2\,Fs^- \rightleftarrows Fs_2^{2-}. \tag{8}$$

(Fs_2^{2-} = Symbol für Fettsäure-Doppelionen).

Diese Doppelionen hydrolysieren dann zu saurem Salz nach der Gleichung:

$$Na^+ + Fs_2^{2-} + H^+ \rightleftarrows NaHFs_2. \tag{9}$$

Die Hydrolysegleichung lautet in diesem Falle

$$(OH^-) = \frac{K_w}{L_S} (Na^+)(Fs_2^{2-}). \tag{10}$$

Bei geringer Hydrolyse wäre (Na^+) mit genügender Genauigkeit der Gesamtkonzentration c gleichzusetzen. Um aber (Fs_2^{2-}) durch eine Funktion von c auszudrücken, muß das Gleichgewicht (8) berücksichtigt werden.

Wenn x den Anteil der Ionen darstellt, der zu Doppelionen assoziiert ist, dann ist $1-x$ der Teil der übrigbleibenden Einzelionen. Bei der Konzentration c ist dann $cx/2$ die molare Konzentration der Doppelionen (es entsteht 1 Ion aus 2 Ionen) und $c\cdot(1-x)$ die Konzentrationen der Einzelionen. Wendet man das MWG. auf die Reaktion (8) an, dann erhält man:

$$\frac{2c(1-x)^2}{x} = \text{const}, \tag{11}$$

woraus ersichtlich ist, daß x mit steigendem c immer mehr dem Werte 1 zustrebt. Wenn $x=1$ ist, also nur noch Doppelionen vorhanden sind, wird deren Konzentration $c/2$ betragen.

Setzt man nun in Gleichung (10) für (Fs_2^{2-}) den Wert $c/2$ und für (Na^+) den Wert c ein, so wird aus Gleichung (10) die für geringe Hydrolyse geltende Gleichung:

$$(OH^-) = \frac{K_w}{2L_S} \cdot c^2 x. \tag{12}$$

Wenn nun x wieder mit größer werdender Konzentration immer mehr dem Wert 1 zustrebt, kann es vernachlässigt werden und man erhält:

$$(OH^-) = \frac{K_w}{2L_S} \cdot c^2. \tag{13}$$

Bei logarithmischer Darstellung der Gleichung (13) ergibt sich eine Gerade mit der Neigung 2, welche genau der Neigung der mittleren Kurvenäste auf Fig. 3 entspricht, soweit die Hydrolyse gering bleibt. Die erste Möglichkeit der Bildungsweise des sauren Salzes kann daher nicht zutreffen. Folglich dürften sich in dem Gebiet der mittleren Kurvenäste praktisch nur Doppelionen in der Lösung befinden, anderenfalls könnte durch den Einfluß der Größe x die experimentell gefundenen Kurven keine logarithmischen Geraden darstellen.

Für den Fall einer starken Hydrolyse, wie er z. B. beim *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat vorliegt, kann für (Na^+) und (Fs_2^{2-}) nicht mehr die Konzentration c bzw. $c/2$ eingesetzt werden, da (OH^-) neben c nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die Gleichung für die Hydrolyse ergibt dann ein Polynom, dessen logarithmische Darstellung nicht möglich ist. Daher rühren die gekrümmten Kurvenäste bei den Werten des *Na*-Stearats und zum Teil des *Na*-Palmitats.

In erster Näherung ist der ganze Vorgang der Hydrolyse der Seifen, wie er sich hier darstellt, durch eine Formel der folgenden Art zu charakterisieren:

$$(OH^-) = A \cdot c(1-x) + B \cdot c^2 x. \qquad (14)$$

In dieser Gleichung sollen A und B Konstanten, c die Konzentration und x den Anteil der Einzelionen darstellen, die zu Doppelionen assoziiert sind, wobei x eine noch nicht bekannte Funktion von c ist.

Bei geringer Konzentration ist x sehr klein und kann vernachlässigt werden, dadurch fällt das zweite Glied der Gleichung (14) fort. (OH^-) wird linear mit c ansteigen, wobei das Hydrolyseprodukt der Einzelionen — freie Fettsäure —, abgeschieden wird. Dann kommt ein Gebiet, wo x nicht mehr vernachlässigt werden kann, und die Bildung von saurem Salz namhafte Beträge annimmt[1]). Wenn x sich nun immer mehr dem Werte 1 nähert, ist das erste Glied der Gleichung (14) zu vernachlässigen, woraus sich eine rein quadratische Abhängigkeit der OH^--Aktivität von der Konzentration ergibt.

Die hier entwickelte Theorie der Seifenhydrolyse steht im Einklang mit den Trübungserscheinungen der Seifenlösungen, die von Ekwall[2]) untersucht worden sind. Diese Erscheinungen sind auch

[1]) In diesem Gebiet wird anscheinend das Löslichkeitsprodukt des sauren Salzes noch nicht erreicht, denn die Fettsäure verschwindet vollständig unter Bildung von gelöstem saurem Salz (siehe Ekwall, nächste Fußnote). [2]) P. Ekwall, Zusammenfassung in Kolloid-Z. 80 (1937) 77.

nur dann zu erklären, wenn der Bildung von Doppelionen eine hervorragende Rolle in dem Hydrolysemechanismus zugebilligt wird.

Durch Messung des Diffusionskoeffizienten haben JANDER und WEITENDORF[1]) beim Natriumcaprinat und Natriumlaurat festgestellt, daß in einem bestimmten Konzentrationsgebiet Doppelmoleküle in der Lösung vorhanden sind. Da die Hydrolyse von *Na*-Caprinat nicht gemessen werden konnte, ist ein direkter Vergleich mit diesen Messungen nicht möglich. Die Konzentration der Knickpunkte der Hydrolysekurven weist aber, wie in Kapitel 3c gezeigt wird, eine Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl der Seifenmoleküle auf (siehe Fig. 5). Dabei ist zu erkennen, daß der Verlauf der Geraden auf Fig. 5 mit den von JANDER und WEITENDORF gemessenen Konzentrationen der Doppelmolekülbildung übereinstimmt.

b) Micellengleichgewichte.

Im Zusammenhang mit der in Kapitel 1 umrissenen Fragestellung über die Gleichgewichtsverhältnisse der molekulardispersen und kolloiden Substanz sind die auf Fig. 3 mit c_k bezeichneten Konzentrationen von hervorragender Bedeutung. Die bei c_k eintretenden Richtungsänderungen der Kurven müssen durch eine tiefgreifende Änderung der Zusammensetzung der Lösungen hervorgerufen sein.

Die OH^--Aktivität ist eine Funktion der Fs^-- und Fs_2^{2-}-Ionenaktivitäten. Wenn oberhalb c_k eine Abnahme der OH^--Aktivität einsetzt, so kann das nur seine Ursache darin haben, daß in diesem Gebiet die Fs_2^{2-}-Aktivität abnimmt. Da die stöchiometrische Konzentration der gesamten Substanz dauernd zunehmen soll, müssen in der Lösung außer den Einzel- und Doppelionen plötzlich Körper eines anderen Lösungszustandes auftreten, deren Hydrolyse so gering ist, daß sie von der Lösung noch abgepuffert wird.

Es kann sich bei diesen Körpern nur um die bekannten kolloiden Micellen handeln. Da ihre Bildung plötzlich bei einer bestimmten Konzentration c_k einsetzt, stellte diese Konzentration nichts anderes dar, als was DAVIES und BURY[2]) beim *K*-Octoat, sowie LOTTERMOSER und PÜSCHEL[3]) bei den alkylschwefelsauren Salzen gefunden haben und als „kritische Konzentration der Micellbildung" bezeichneten.

[1]) G. JANDER und M. WEITENDORF, Z. angew. Ch. **47** (1934) 197. [2]) D. G. DAVIES und CH. R. BURY, J. chem. Soc. London **1930**, 2263. [3]) A. LOTTERMOSER und F. PÜSCHEL, loc. cit.

Aus den Hydrolysekurven ergibt sich nicht nur die „kritische Konzentration" der Seifenlösungen, es ist darüber hinaus noch möglich, etwas über den Gehalt der Lösung an Fs_2^{2-}-Ionen in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration auszusagen.

Um genau vorzugehen, müßten dazu die verschiedenen Aktivitätskoeffizienten der Ionenarten bei den herrschenden Konzentrationen bekannt sein. Zur Deutung der Vorgänge genügt es jedoch, wenn der Konzentrationsverlauf der Fs_2^{2-}-Ionen nur angenähert angebbar ist. Dazu sollen die Aktivitätskoeffizienten des *Na*-Acetates als mittlere Aktivitätskoeffizienten der Lösung angesehen werden, was um so eher wegen der geringen Konzentration der Lösungen berechtigt ist[1]).

Die für *Na*-Myristat in der Tabelle 4 angegebenen Werte wurden derart gewonnen, daß auf den ansteigenden Kurvenästen (Fig. 3) die Werte für die Fs_2^{2-}-Aktivität nach den gemessenen Werten der OH^--Aktivität abgelesen wurden. Nach Multiplikation mit dem Aktivitätskoeffizienten erhält man die entsprechenden Konzentrationen.

Tabelle 4.

c	γ[2])	$a = 2(Fs_2^{2-})$	$2 \cdot c_{Fs_2^{2-}}$
0·002	0·95	0·0019	0·002
0·004	0·94	0·0037	0·004
0·006	0·925	0·0055	0·006
0·008	0·91	0·0073	0·008
0·01	0·89	0·0089	0·010
0·015	0·87	0·0087	0·010
0·02	0·85	0·0084	0·0099
0·03	0·82	0·0083	0·0101
0·04	0·79	0·0084	0·0107
0·05	0·76	0·0089	0·0117

Die graphische Darstellung der Werte zeigt Fig. 4. Darin sind die Konzentrationen der Fs_2^{2-}-Ionen in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration aufgetragen. Man erkennt, daß sich oberhalb c_k die Konzentration der Fs_2^{2-}-Ionen und damit der molekulardispersen Substanz nur noch sehr wenig ändert.

Es erhebt sich die Frage, wie ein derartiges Verhalten der Seifenlösungen zu verstehen ist und beschrieben werden kann. Es ist

[1]) Nach MacBain soll der Aktivitätskoeffizient der Seifenlösungen sich nicht von gewöhnlichen 1,1-wertigen Elektrolyten unterscheiden, siehe MacBain und M. D. Betz, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1913. [2]) J. W. MacBain und M. M. Barker, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 149.

denkbar, daß bei c_k die Sättigungskonzentration der Seife erreicht wird und sich deswegen die Menge der gelösten Substanz nicht mehr ändert. Der Überschuß über die Sättigungskonzentration müßte dann als Bodenkörper ausfallen. In diesem Falle können z. B. im MWG. die Aktivitäten der am Gleichgewicht beteiligten Bodenkörper gleich 1 gesetzt werden und man erhält für das MWG.

$$c_{\text{gel.}} = \text{const}.$$

($c_{\text{gel.}}$ bedeutet die Sättigungsaktivität).

Da aber die Seifenlösungen oberhalb c_k absolut klare optisch homogene Systeme darstellen und wir durch die mannigfaltigsten Messungen wissen, daß kolloide Lösungen vorliegen, kann es sich hier nicht um einen Bodenkörper im herkömmlichen Sinne, sondern um einen kolloid zerteilten Bodenkörper handeln. Nun ist es jedoch nicht mehr möglich, dieses System als ein heterogenes Gleichgewicht zu behandeln, denn der Aktivität kann nicht mehr der Wert 1 erteilt werden, da der kolloide Bodenkörper einen osmotischen Druck, eine Ladung usw. besitzen muß.

Bei der Beantwortung der Frage, ob das MWG. auch diesen Fall beschreiben kann, sei auf die Form des MWG., wie sie Murray und Hartley[1]) verwandt haben, zurückgegriffen. Es läßt sich damit qualitativ sehr gut das plötzliche Ansteigen des kolloiden Anteils beim Erreichen der kritischen Konzentration beschreiben.

Es sei der einfachste Fall angenommen, daß n Fs^--Ionen zu einer Micelle zusammentreten[2]):

$$n \cdot Fs^- \rightleftarrows Fs_n.$$

c sei die Konzentration und x der Anteil, der zu Micellen zusammengetreten ist, dann ist $c \cdot x/n$ die Konzentration der Micellen und $c(1-x)$ die Konzentration der Fs^--Ionen. Das MWG. lautet dann:

$$\frac{n \cdot c^n (1-x)^n}{c \cdot x} = \text{const}. \tag{15}$$

Für den Realfall der Micellbildung in den Seifenlösungen gilt diese Gleichung nur in erster Näherung, denn n ist wahrscheinlich konzentrationsvariabel und nur ein Mittelwert der sicherlich polydispersen Aggregate. Außerdem ist zu beachten, daß die Na^+-Ionen ebenfalls an der Reaktion teilnehmen und das Ganze durch inter-

[1]) R. F. Murray und G. S. Hartley, loc. cit. J. Grindley und Ch. R. Bury, loc. cit. [2]) Es ist hierbei gleichgültig, ob sich Einzelionen oder Doppelionen zusammenschließen. Statt n gälte dann: $n/2$.

ionische Kräfte beeinflußt wird. Immerhin stellt Gleichung (15) qualitativ sehr gut die Verhältnisse dar, wie sie durch das Experiment gefunden worden sind. Auf Fig. 4 ist zum Vergleich die Menge der *Fs*-Ionen $c(1-x)$ in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration c dargestellt, wie sie durch Gleichung (15) gegeben wird. Für n sind die Werte 20 und 50 angenommen worden. Dazu ist der Fall eines heterogenen Gleichgewichtes eingezeichnet. Die Konstanten wurden so gewählt, daß die Kurven sich im ersten Anstieg mit den durch (×) bezeichneten experimentellen Werten deckten.

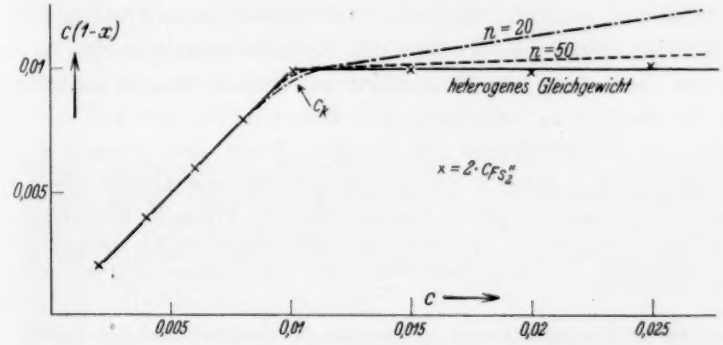


Fig. 4. Abhängigkeit des molekulargelösten Anteils von der Gesamtkonzentration. (× aus der Hydrolysemessung festgestellte Konzentration bei *Na*-Myristat.)

Es ist erkennbar, daß unterhalb c praktisch keinerlei Aggregate vorhanden sind, und die Konzentration der Fs^--Ionen ist gleich der Gesamtkonzentration. Oberhalb der kritischen Konzentration nimmt die Konzentration der Fs^--Ionen nur noch sehr wenig zu, und zwar um so weniger, als η größer wird. Bei hinreichend großem n ist der Unterschied von einem heterogenen Gleichgewicht sehr gering[1]).

Das MWG. genügt in der einfachen Form der Gleichung (15) zur Beschreibung des hier auftretenden Gleichgewichtes. Die oben erwähnten Einflüsse verändern zwar die Lage, doch nicht die Form. Dabei besteht die Tendenz, sich der Kurve des heterogenen Gleichgewichtes zu nähern. Die Charakterisierung des Gleichgewichtes kann zweckmäßig durch die Löslichkeit der molekulardispersen Substanz geschehen.

[1]) Die gleichen Verhältnisse für die Anteile der molekulardispersen Substanz ergeben sich bei der Ultrafiltration von Fettalkoholsulfaten, Alkylsulfonaten u. a. m., die in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden sollen.

Die molekulare Löslichkeit eines Stoffes mit kolloidzerteiltem Bodenkörper unterscheidet sich bei Micellkolloiden von einem Stoff mit normalem Bodenkörper dadurch, daß sie mit steigender Kolloidkonzentration zunimmt.

Die molekulare Löslichkeit der Seifen bei einer bestimmten Temperatur ist daher von der Gesamtkonzentration abhängig, was zu folgendem Ausdruck führt:

$$l_m = c_k \cdot \varphi(c). \tag{17}$$

Hierin ist l_m die molekulare Löslichkeit, c_k ist die kritische Konzentration und $\varphi(c)$ eine Funktion der Gesamtkonzentration, die von den individuellen Eigenschaften des Kolloids abhängig ist. c_k hätte dann die Bedeutung der Löslichkeit bei Vorhandensein makroskopischen Bodenkörpers, während $\varphi(c)$ den Einfluß der kolloiden Zerteilung des Bodenkörpers beschreibt. Nach den experimentellen Befunden besitzt diese Funktion jedoch nur die Größe einer Korrektur. Wenn man sie gleich 1 setzt, wird die kritische Konzentration gleich der molekularen Löslichkeit, ohne daß dadurch ein großer Fehler entsteht.

c) Die Abhängigkeit von c_k von der Kohlenstoffzahl der Seifen.

Die Hydrolysekurven der verschiedenen fettsauren Salze auf Fig. 3 bringen deutlich zum Ausdruck, daß die Werte von c_k mit steigender Kohlenstoffzahl der Seifen immer kleiner werden.

Howell und Robinson[1]) versuchten die Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Kohlenstoffzahl der Seifen dahingehend zu erklären, daß das Rotationsvolumen eines Seifenmoleküls dem frei verfügbaren Abstand zwischen zwei Molekülmittelpunkten proportional sei. Der Vergleich eines Volumens mit einer Strecke hat aber nur dann Sinn, wenn der Radius bzw. der Durchmesser des beanspruchten Raumes mit dem gegenseitigen Abstand verglichen wird.

Die Ursachen der Verringerung der kritischen Konzentration mit steigender Kohlenstoffzahl der Seifen sind in der Vergrößerung der Kräfte zu suchen, die im festen oder flüssigen Aggregatzustand den Zusammenhalt eines Körpers bedingen. Sie sind bei den fettsauren Salzen in hervorragendem Maße den Attraktionen der CH_2-Ketten der Moleküle zuzuschreiben.

[1]) O. R. Howell und H. G. B. Robinson, loc. cit.

Auf Grund dieser Kräfte besteht zwischen der Substanz im molekularzerteilten Zustand und im festen oder flüssigen Zustand ein Unterschied an potentieller Energie. Dieser Energiebetrag sollte mit großer Annäherung proportional der Anzahl der C-Atome der Moleküle sein und sich bei einer bestimmten Erhöhung der Anzahl der CH_2-Gruppen immer um den gleichen Betrag ändern.

Stoffe, deren potentielle Energie sich proportional dem Molekulargewicht ändert, während ihre chemischen Eigenschaften unverändert bleiben, bezeichnet BRÖNSTED[1]) als „isochemische Stoffe". Die Übergangsenergie, die als Unterschied der potentiellen Energie zweier Phasen definiert ist, läßt sich für solche Stoffe nach BRÖNSTED in einer Gleichung der folgenden Art darstellen:

$$E = M\lambda_0. \tag{18}$$

Darin bedeutet M das Molekulargewicht und λ_0 eine Konstante, die soviel wie ein Inkrement der potentiellen Energie ist.

Für den Fall der fettsauren Salze ist es am einfachsten, die Anzahl der C-Atome statt des Molekulargewichtes einzusetzen. Es sollte dann die Gleichung gelten:

$$E = n \cdot \varepsilon, \tag{19}$$

worin n die Anzahl der C-Atome und ε wieder ein Inkrement von E darstellt.

Um die Abhängigkeit der Löslichkeit isochemischer Stoffe vom Molekulargewicht rechnerisch zu erfassen, ist BRÖNSTED von der BOLTZMANNschen Gleichung für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen ausgegangen, worin er den Wert für die potentielle Energie durch Gleichung (18) ersetzt.

In seinen Untersuchungen über die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe hat G. V. SCHULZ[2]) den BRÖNSTEDschen Ansatz mit Erfolg auf diese Vorgänge angewandt. Er konnte zeigen, daß sich die Löslichkeit derartiger Stoffe immer durch eine Gleichung der folgenden Form darstellen ließ:

$$l = K \cdot e^{-P \cdot \varepsilon / R\vartheta}. \tag{20}$$

Darin bedeuten l die Löslichkeit, K eine Konstante, P den Polymerisationsgrad, ε das Inkrement der potentiellen Energie und ϑ eine Temperaturfunktion.

[1]) J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. (A), BODENSTEIN-Festband (1931) 279.
[2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321.

Um zu einem Ausdruck für die kritische Konzentration zu gelangen, kann man ebenfalls die Gleichung (20) benutzen. Nach Kapitel 3b kann in der Gleichung (17) $\varphi(c)$ vernachlässigt und die kritische Konzentration in erster Näherung der molekularen Löslichkeit l_m gleichgesetzt werden. Für $P \cdot \varepsilon$ wird nach Gleichung (19) $n \cdot \varepsilon$ in Gleichung (20) eingesetzt. Dadurch erhält man folgenden Ausdruck:

$$l_m = K \cdot e^{-n \cdot \varepsilon / R\vartheta}, \tag{21}$$

dafür kann auch geschrieben werden:

$$\ln l_m = -\frac{n \cdot \varepsilon}{R\vartheta} + \ln K. \tag{22}$$

Der Logarithmus der kritischen Konzentration sollte danach der Anzahl der Kohlenstoffatome n der Seifen proportional sein.

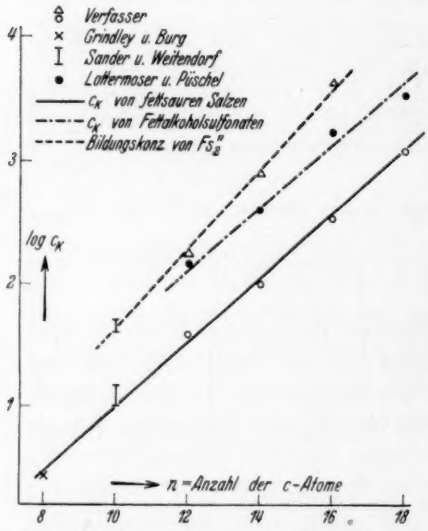


Fig. 5. Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Kohlenstoffatomzahl der Seifen.

In der Darstellung der Fig. 5 ist der Logarithmus von c_k gegen n aufgetragen. Die auf diese Weise erhaltene Kurve ist eine Gerade, die zur Genüge beweist, daß Gleichung (21) weitgehend erfüllt ist. Die Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Kohlenstoffzahl der fettsauren Salze hat damit eine zwanglose Erklärung gefunden. Sie beruht auf dem regelmäßigen Zuwachs der Übergangsenergie durch die Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome.

Zum Vergleich sind in der Fig. 5 die kritischen Konzentrationen der Fettalkoholsulfonate nach den Messungen von LOTTERMOSER und PÜSCHEL[1]) eingezeichnet. Sie zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Anzahl der im Molekül enthaltenen C-Atome wie die fettsauren Salze, was ohne weiteres verständlich ist.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, gilt das Gleiche für die Verschiebung der Konzentrationen, bei welchen die Doppelmolekülbildung vorherrschend wird. Auch hier bedingt das Anwachsen der Kohlen-

[1]) A. LOTTERMOSER und PÜSCHEL, loc. cit.

stoffatomzahl eine gleichmäßige Zunahme der Übergangsenergie von einfachen zu Doppelmolekülen. Der Zusammenhalt der Doppelmoleküle ist demnach durch die Dispersionskräfte der Paraffinkette bedingt.

Wie bereits erwähnt, haben JANDER und WEITENDORF[1]) durch Messung der Diffusionskoeffizienten beim *Na*-Caprinat gefunden, daß in einem bestimmten Konzentrationsgebiet Doppelmoleküle vorliegen müssen. Aus den Ergebnissen dieser Messung können die Konzentrationsgebiete entnommen werden, in denen ungefähr die Bildung der Doppelmoleküle einsetzt und in welchen die Doppelmoleküle zu noch größeren Aggregaten zusammentreten. Da diese eingezeichneten Werte in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Geraden stehen, ist darin ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Anschauungen betreffs der Doppelmolekülbildung zu sehen.

Die kritische Konzentration des *K*-Octoats, welche GRINDLEY und BURY[2]) durch Bestimmung der partiellen Molvolumina von *K*-Octoat und Wasser erhielten, steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Geraden auf Fig. 5.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN, von dem die Anregung zu dieser Arbeit ausging, möchte ich an dieser Stelle für sein dauerndes förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

[1]) G. JANDER und M. WEITENDORF, loc. cit. [2]) GRINDLEY und BURY, loc. cit.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bücherschau.

C. Koeppel, Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen. (XVIII. Band der Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart", herausgegeben von H. Carlsohn). Leipzig: Verlag S. Hirzel 1938. XVI, 296 S., 51 Abb. Brosch. 15.50 RM., Leinen 17.– RM.

Das Schrifttum über feuerfeste Steine und die physikalisch-chemischen Grundlagen ihrer Konstitution in deutscher Sprache ist nicht sehr reichhaltig. Es war daher an sich durchaus zu begrüßen, daß in einer Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart" eine entsprechende Monographie aufgenommen wurde. Die Disposition des vorliegenden Buches geht auch folgerichtig zunächst vom Einstoffsystem SiO_2 zu den Mehrstoffsystemen aus Kieselsäure und anderen Oxyden über; es wird alsdann die Förderung der Umwandlung der Kieselsäure durch Fremdstoffzusätze eingehend behandelt, endlich die Rolle der Kieselsäure in solchen feuerfesten Steinen, die vorwiegend aus nichtsilikatischen Verbindungen bestehen (Magnesitstein, Forsteritstein, Chromitstein, Zirkonstein usw.). Die Eigenschaften der Kieselsäure werden mit besonderer Ausführlichkeit abgehandelt, ein reiches Zahlenmaterial aus einschlägigen Arbeiten der gesamten technischen und silikatchemischen Literatur ist hier zusammengetragen. Besonders eingehend sind dabei die Anschauungen von Sosman über die Konstitution nach der von diesem entwickelten Kettenhypothese besprochen. In allen Teilen ist ersichtlich, daß der Verfasser sich bemüht hat, den wissenschaftlichen Grundlagen nach Möglichkeit zu entsprechen.

Bei diesem Bestreben ist leider viel Halbverstandenes und oft auch Unzureichendes in die Darstellung gelangt. Insbesondere ist es bedauerlich, daß viele Ungenauigkeiten sich eingeschlichen haben, die den Wert des Buches für Unterrichtszwecke entschieden beeinträchtigen. Es geht heute nicht mehr an, daß in einem Buch, das gemäß dem Vorwort dem Lernenden und dem Praktiker dienen soll, „sich in dem unübersichtlichen Gebiet der Silikatwissenschaft zurechtzufinden", erhebliche Irrtümer über physikalisch-chemische und kristallographische Grundbegriffe enthalten sind. Es ist in der vorliegenden Besprechung unmöglich, einzelne Beispiele dafür zu bringen; es genüge aber der Hinweis, daß in dem Buch durchgängig der Begriff der Isomorphie und Mischkristallbildung unrichtig und für den Studierenden irreleitend gebraucht worden ist. Ein genaueres Studium der Fachliteratur hätte unbedingt diesen grundlegenden Fehler vermeiden lassen.

Demgegenüber sei gern anerkannt, daß in den von praktischen Gesichtspunkten geleiteten Abschnitten des Buches die Darstellung flüssig und einwandfrei, inhaltlich erschöpfend und anregend gehalten ist. Die betreffenden Kapitel heben sich nach dem Empfinden des Referenten wohltuend ab gegenüber den viel zu breit gehaltenen allgemeinen Abschnitten.

Es sei auch anerkannt, daß in einem nicht weniger als 36 Seiten umfassenden Sachverzeichnis dem Bestreben Rechnung getragen ist, den sachlichen Inhalt des Buches übersichtlich zu gestalten. *W. Eitel.*

W. Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren. Aus der Sammlung: Struktur und Eigenschaften der Materie, herausgegeben von F. Hund (Leipzig) und H. Mark (Wien). Bd. XX. Julius Springer 1938. 368 S. 103 Abb. im Text. 33.— RM.; geb. 34.80 RM.

Wir besitzen schon eine große Zahl von eingehenden Darstellungen der Linienspektren und der Bandenspektren. Nun hat Finkelnburg auch die kontinuierlichen Spektren erschöpfend behandelt. Da der Verfasser selbst seit Jahren auf diesem Gebiet arbeitet, kam sein gesamter reicher Erfahrungsschatz dem Buch zugute.

Kontinuierliche Spektren sind für den Physiker ganz allgemein von Interesse, ist doch ein großer Teil der Spektren kontinuierlich. Kontinua sind die Regel bei Stoffen im kondensierten (flüssigen und festen) Zustand. Aber auch viele Spektren von Gasen und Dämpfen sind kontinuierlich oder enthalten wenigstens kontinuierliche Teile. Häufig gestatten sie Schlüsse auf interessante atomistische Vorgänge in Gasen. Besonders wichtig sind die kontinuierlichen Spektren für den Beleuchtungstechniker, ist doch das Spektrum der gebräuchlichsten Lichtquellen kontinuierlich. Für den Astronomen ist eine genaue Kenntnis der Spektren unerläßlich, da er fast ausschließlich auf optische Daten aus dem Universum angewiesen ist.

Im ersten Teil des Buches werden die kontinuierlichen Spektren von Atomen behandelt. Zuerst wird eine Theorie der kontinuierlichen Zustände eines Atoms entwickelt. Es folgt die Besprechung der Absorptionsgrenzkontinua und die damit zusammenhängende Photoionisation sowie die Umkehrprozesse der Elektronenrekombination und die dabei emittierten Grenzkontinua. Dabei wird jeweils die Bedeutung dieser Spektren für die Astrophysik, die Gasentladungsphysik und die Beleuchtungstechnik betont und durch Beispiele belegt. Ein Abschnitt über die kontinuierliche Strahlung und Absorption freier Elektronen, die Bremsstrahlung und die Störungsmöglichkeiten von Elektronenkontinua beschließt den ersten Teil.

Im zweiten Hauptteil werden die Molekülkontinua behandelt. Zuerst wird die recht verwickelte Theorie der Molekülkontinua bis in alle Einzelheiten gebracht. Den Überblick über die zahlreichen Möglichkeiten für das Zustandekommen von Molekülkontinua erleichtert ein Abschnitt „Typische Fälle von Molekülkontinua". Dann folgen die Spektren spezieller zweiatomiger Moleküle, der Halogenwasserstoffe, der Halogene, von Sauerstoff, verschiedener Halogenide, Oxyde und Sulfide, die zahlreichen Kontinua von Wasserstoff und Helium und endlich die van der Waalsschen Moleküle, insbesondere von Quecksilber, Cadmium und Zink. Beschlossen wird der zweite Hauptteil durch eine Behandlung der sehr verwickelten Verhältnisse bei mehratomigen Molekülen.

Der letzte Abschnitt über Gase handelt von der Linienbreite, von dem Gesichtspunkt ausgehend, daß es einen kontinuierlichen Übergang von den groben Molekülkontinua über die van der Waalsschen Bänder locker gebundener Atomsysteme zu den druckverbreiterten Linien der Atome gibt.

Etwas kürzer werden die kontinuierlichen Spektren von kondensierten Stoffen besprochen, als wichtigste die Temperaturstrahler. Der besseren Übersicht halber sind im folgenden Kapitel die beobachteten Gaskontinua nochmals nach Elementen geordnet. Zuletzt werden die Erzeugungsarten von kontinuierlichen Emissions-

spektren gebracht. Als Beispiele nennen wir die Bogenkontinua, den Unterwasserfunken, die verschiedenen Flammenkontinua u. a. m.

Man muß dem Verfasser sehr dankbar sein, daß er sich die Mühe gemacht hat, die kontinuierlichen Spektren so bis in alle Einzelheiten erschöpfend zu behandeln. Das Buch wird vielen ein wertvolles Hilfsmittel sein, teils als Lehrbuch, teils als Nachschlagewerk. *W. Hanle.*

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 63: Ruthenium. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 124 S. 1 Abb. im Text. Geh. 22.— RM.

Mit dieser Lieferung beginnt die jetzt rasch aufeinanderfolgende Reihe der Abhandlungen über die Platinmetalle. Die interessanten Trennungsverfahren sollen zusammenfassend beim Platin besprochen werden, so daß hier nur die Beschreibung des Metalles und seiner Verbindungen übrigbleibt, wobei natürlich besonders die allerdings beim *Ru* noch nicht übermäßig zahlreichen Komplexsalze aufgeführt sind. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 27: Magnesium. Teil B. Lieferung 2. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 129 S. 3 Abb. im Text. Geh. 21.— RM.

Verbindungen des *Mg* mit *S*, *Se*, *Te*, *B* und *C*. Den Hauptumfang nehmen die eingehend dargestellten Sulfate und Carbonate ein mit ihren Hydraten und Doppelsalzen, wie es der praktischen Wichtigkeit derselben entspricht.
v. Wartenberg.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 25: Caesium. Lieferung 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 104 S. Geh. 16.— RM.

Die erste Lieferung enthält nach Besprechung des Vorkommens nur die des Metalles selbst, also besonders seiner physikalischen Eigenschaften.
v. Wartenberg.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nr. 22: Kalium. Lieferung 5. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 141 S. 11 Abb. im Text. Geh. 26.— RM.

Es werden behandelt die Verbindungen Oxalat und Tartrat sowie die mit den Elementen *Si*, *P*, *As*, *Sb* und *Bi*. Am umfangreichsten ist der Abschnitt über die Phosphate. *v. Wartenberg.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 38. 1200.